THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jean-Pierre BEAUFILS

Ingénieur E.N.S.C.B.
Ingénieur E.N.S.P.M.
Licencié ès Sciences

Première thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES OXYDATIONS PAR LES OXYDES SUPERIEURS DE L'OSMIUM

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

soutenues le 21 avril 1970 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs P. LAFFITTE . . . . . *Président*
J. TALBOT. . . . . *Examinateurs*
F. COUSSEMANT . .

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549227_0017

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jean-Pierre BEAUFILS

Ingénieur E.N.S.C.B.
Ingénieur E.N.S.P.M.
Licencié ès Sciences

Première thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES OXYDATIONS PAR LES OXYDES SUPERIEURS DE L'OSMIUM

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

soutenues le 21 avril 1970 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs P. LAFFITTE . . . . . *Président*
J. TALBOT. . . . . . *Examinateurs*
F. COUSSEMANT . .

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen : M. ZAMANSKY

GRASSE	T	Evolution des êtres organisés
PREVOST	T	Chimie organique
WYART	T	Minéralogie et cristallographie
TEISSIER	T	Zoologie
AUGER	T	Physique quantique et relativité
MONNIER	T	Physiologie générale
PIVETEAU	T	Paléontologie
ROCARD	T	Physique E. N. S.
CARTAN	T	Mathématiques E. N. S.
LAFFITTE	T	Chimie générale
N...	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du globe
CHRETIEN	T	Chimie minérale
BOCQUET	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique E. N. S.
EPHRUSSI	T	Génétique
GAUTHERET	T	Biologie végétale CPEM
LUCAS R.		Recherches physiques
THOMAS A.	T	Biologie
MORAND	T	Physique enseignement
SOLEILLET	T	Physique CPEM
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides
DRACH	T	Biologie maritime
QUENEY	T	Météorologie et dynamique de l'atmosphère
GALLIEN	T	Embryologie
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique
THELLIER	T	Physique du globe
PONCIN	T	Mécanique générale
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T	Micropaléontologie
TRILLAT		Microscopie et diffraction électronique
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale
VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T	Théorie physique
AMIEL	T	Chimie générale
J. P. MATHIEU	T	Physique optique
COUTEAUX	T	Cytologie
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et topologie
FELDMANN	T	Biologie végétale marine
JOST	T	Physiologie comparée
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématiques
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral
CHOUARD	T	Physiologie végétale
MALAVARD	T	Aviation (technique aéronautique)
BRELOT	T	Analyse supérieure
EICHHORN	T	Botanique
BENARD	T	Chimie appliquée
DUGUE	T	Statistique mathématique
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
KIRRMANN	T	Théories chimiques
CHADEFAUD	T	Botanique
Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie
DEVILLERS	T	Anatomie comparée
EHRESMANN	T	Topologie algébrique
FRANCON	T	Physique SPCN
GLANGEAUD	T	Géographie physique, géologie dynamique
GODEMENT	T	Mathématiques MGP
PISOT	T	Techniques mathématiques de la physique
ROCH	T	Géologie
SCHATZMANN	T	Astrophysique
TERMIER	T	Géologie générale
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER	T	Physique M. G. P.
ROUTHIER	T	Géologie appliquée
Mme TONNELAT	T	Physique théorique
DIXMIER	T	Mathématiques M. P. C.
SOUCHAY	T	Chimie générale
AIGRAIN	T	Electrotechnique
BRUSSET	T	Chimie systématique
LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies
Mme CHAIX	T	Chimie biologique
Mme HUREL-PY	T	Biologie végétale CPEM
PANNETIER	T	Chimie générale I
NORMANT	T	Synthèse organique
YVON	T	Théories physiques
COTTE	T	Physique électricité
DUBOIS J. E.	T	Chimie organique physique
LAMOTTE	T	Zoologie E. N. S.
OLMER	T	Energétique générale
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T	Chimie physique
BROSSEL	T	Physique atomique
BUSER	T	Physiologie comparée
CAMUS	T	Physiologie végétale
CURIEN	T	Minéralogie et cristallographie
POSSOMPES	T	Zoologie
PULLMANN	T	Chimie quantique
TEILLAC	T	Physique nucléaire et radioactivité
VILLE	T	Econométrie
FREYMANN	T	Recherches physiques
ROLLET	T	Chimie minérale
Mlle JOSIEN	T	Chimie SPCN
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides
LUCAS G.	T	Géologie
ALLARD	T	Chimie physique
BERTHELOT	T	Physique des particules fondamentales
BRICARD	T	Météorologie
Mme ALBE-FESSARD	T	Psycho-physiologie
M. JULIA	T	Etude des molécules naturelles complexes
MAGAT	T	Physico-chimie des rayonnements
MONOD	T	Chimie du métabolisme
BRUN	T	Mécanique des fluides I
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (Agrégation)
Mme LELONG	T	Mathématiques II E. N. S.
BELLAIR	T	Géologie S. P. C. N.
BOUISSIERES	T	Radiochimie
Mme COUTURE	T	Thermodynamique et mécanique
FRANC		Biologie animale CPEM
SCHNELL	T	Botanique tropicale
STOLKOWSKI	T	Physiologie générale
ACHER	T	Chimie biologique
BAUDOIN	T	Biologie animale CPEM
BEAUMONT		Biologie animale SPCN
BLAMONT		Géophysique ionosphère
BOUREAU	T	Botanique
CURIE D.		Physique MGP
DURAND DELGA	T	Géologie
HELLER	T	Physiologie végétale
TORTRAT	T	Calcul des probabilités
CAILLEUX	T	Géologie SPCN
MAGNAN	T	Physique électricité
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire
Mme CHOQUET-BRUHAT	T	Mécanique analytique et mécanique céleste
Mlle VEIL	T	Physiologie générale
LWOFF	T	Microbiologie
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale
CABANNES	T	Mécanique théorique
CAIRE	T	Géographie physique et géologie dynamique
COMOLET	T	Mécanique des fluides
DELLOUE	T	Physique de l'exosphère
HOUILLON	T	Biologie animale
OLIVIER	T	Anthropologie
SAMUEL	T	Mathématiques (E. N. S. Jeunes filles)
DE POSSEL	T	Analyse numérique
CHARLOT	T	Chimie analytique
CHATELET	T	Chimie CPEM
MATTLER	T	Physique SPCN
AUBOIN	T	Géologie
Mme BENOIT-GUEUTAL	T	Physique nucléaire et radioactivité
BOUGIS		Biologie végétale marine Villefranche s/mer
RIGAUDY	T	Chimie MGP
COLLONGUES	T	Chimie appliquée
DUBERT		Biochimie
NOZIERES	T	Physique fondamentale
CADIOT		Chimie organique
IVANOFF	T	Océanographie physique
FRANCOIS		Zoologie
TALBOT		Génie chimique
Mme NOUGAREDE		Botanique
BRUHAT	T	Mathématiques MPC
FOURNET		Electricité générale
DEHEUVELS	T	Mathématiques propédeutique
FURON	T	Géologie SPCN
Mme GANS	T	Génétique
GENEVES		Biologie végétale CPEM
HUPE	T	Pétrographie
HOLLANDE	T	Biologie générale
LIONS	T	Analyse numérique
MAITTE	T	Chimie organique
NICOLAS		Géologie appliquée
PANIGEL		Biologie générale
RAVIER	T	Pétrographie
MOREL F.	T	Physiologie comparée
ROSEAU	T	Mécanique théorique des fluides
ROUBINE	T	Electronique E. S. E.
SILBER	T	Chimie CPEM
UEBERSFELD	T	Electronique
THIRY	T	Mécanique céleste
ABELES	T	Physique SPCN
AMAT	T	Thermodynamique
BALKANSKI		Physique M. P. C. 1
LE CORRE	T	Electricité
NATAF	T	Physique nucléaire et radioactivité
ECHALIER		Biologie animale CPEM
BARRAUD	T	Physique CPEM
DARS		Géologie structurale et appliquée
CAMEFORT		Botanique (agrégation)
VICHNIEWSKY	T	Mécanique industrielle
SIGWALT		Chimie SPCN
BLAQUIERE		Automatique
BARUCH		Physique propédeutique
ARNOUS	T	Physique théorique
SLONINSKY		Génétique
MALLIAVIN	T	Mathématiques propédeutique
GAUDEMAR		Chimie propédeutique
BROUSSE	T	Mécanique théorique
ROSCH	T	Astronomie
GUY	T	Physique expérimentale
LAZARD	T	Mathématiques MPC
MOREL P.		Physique MPC
ARSAC		Programmation
LEFEBVRE	T	Chimie MPC
BOK		Physique fondamentale
CHAPEVILLE		Biochimie
BENOIT		Physique CPEM
RIO		Chimie CPEM
JAUZEIN		Géologie ENS
PREVOST G.		Biologie cellulaire
FAVARD P.		Biologie animale CPEM
Mme CHARNIAUX-COTTON		Evolution des êtres organisés
Mlle FICINI		Chimie CPEM
LEQUEUX		Astronomie
COHEN TANNOUDJI		Physique atomique
HERVE	T	Mathématiques
Mme PECKER-WIMEL	T	Astrophysique
TAVERNIER		Physique PC
DURAND Michel		Biologie animale SPCN
PASCAUD		Physiologie
Mme PETIT		Biologie animale CPEM
CAGNAC		Electricité
FALK-VAIRANT		Physique nucléaire
KRASNER	T	Mathématiques
BENZECRI	T	Statistiques
VINH MAU		Physique M. G. P.
DUQUESNES		Physique CPEM
SCHUTZENBERGER	T	Programmation
TREMILLON		Chimie MPC
FAYARD		Chimie MPC
BUVET		Chimie CPEM
AUTHIER		Minéralogie et cristallographie
BONNEFILLE		Electrotechnique
Mme PUISEUX DAO		Biologie végétale
BERGER	T	Géométrie supérieure
Mlle LIBERMANN	T	Mathématiques
DEDONDER	T	Biologie cellulaire
DUFOUR	T	Electronique I. U. T.
SCHAAL		Chimie CPEM
BAUCHOT		Anatomie comparée
LANCE		BV CPEM
GIRAUD		Botanique E. N. S.
HULIN		Physique PC
VIGIER		Génétique
GUERN		Biologie végétale
SLODZIAN		Physique CPEM
LACOMBE		Logique mathématique
TAVLITZKI		Biologie cellulaire
ARVIEU		Physique CPEM
TAXI		B. A. CPEM
COLLENOT		B. A. CPEM
BASSELIER		Chimie propédeutique
BADOUAL		Electronique I. U. T.
ULRICH	T	Physiologie végétale appliquée

LE SECRETAIRE GENERAL : R. POULLAIN

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur LAFFITTE qui a accepté de cautionner ce travail auprès de l'Université.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur le Professeur TALBOT qui a bien voulu participer à la commission d'examen.

Monsieur le Professeur COUSSEMANT qui a initié cette étude et Monsieur HELLIN trouveront ici l'expression de ma vive reconnaissance pour les conseils et les avis précieux qu'ils m'ont donnés au cours de l'élaboration de cette thèse.

Je remercie également Messieurs DESMARQUET et JACK qui m'ont fait bénéficier de leur compétence en électrochimie pour la mise au point de la méthode ampèrométrique de dosage de l'osmium.

Je tiens à remercier Monsieur VERNIER pour l'aide technique qu'il m'a apportée pour la préparation des réactifs.

Ce travail a été effectué dans le cadre des recherches de l'Institut Français du Pétrole que je remercie de m'avoir autorisé à présenter cette thèse.

S O M M A I R E

	Page
INTRODUCTION	1
BIBLIOGRAPHIE - Rappel des propriétés de l'osmium	3
PREMIERE PARTIE - OXYDATION DE L'ETHANOL	7
1 - OXYDATION CATALYTIQUE	9
1.1 - Observations préliminaires	9
1.2 - Etude cinétique	10
1.3 - Discussion	12
2 - OXYDATION STOECHIOMETRIQUE	17
2.1 - Méthode expérimentale	17
2.2 - Résultats préliminaires ; hypothèses de travail	18
2.3 - Etude spectrophotométrique du système Os VI - Os VIII	20
2.4 - Interprétation des résultats de cinétique	23
2.4.1 - Equation de vitesse de la réaction	23
2.4.2 - Vérification de l'équation de vitesse	25
2.4.3 - Ordre par rapport à l'éthanol	27
2.4.4 - Influence de l'alcalinite sur la cinétique réactionnelle	28
DEUXIEME PARTIE - OXYDATION CATALYTIQUE DU CYCLOHEXENE	37
1 - DESCRIPTION D'UNE EXPERIENCE	41
2 - IDENTIFICATION DU PRODUIT DE REACTION	43
3 - CARACTERISTIQUES CINETIQUES DE LA REACTION	45
4 - DISCUSSION DES RESULTATS	47
CONCLUSION	55

Page

PARTIE EXPERIMENTALE 57

1 - REACTIFS 57

2 - OXYDATION CATALYTIQUE 57

2.1 - par l'oxygène 57

2.2 - par l'hypochlorite 59

3 - OXYDATION STOECHIOMETRIQUE DE L'ETHANOL 61

3.1 - Méthode ampérométrique 61

3.2 - Méthode spectrophotométrique 61

ANNEXE

Principe de la méthode d'optimisation des constantes K et k_8

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

INTRODUCTION

Il existe de nombreux sels ou oxydes minéraux capables d'oxyder les substances organiques en milieu homogène, mais l'intérêt industriel de ces réactions est subordonné à la possibilité de ramener le réactif inorganique à son degré d'oxydation initial à l'aide d'un réoxydant peu coûteux tel que l'oxygène. Si les deux étapes précédentes peuvent être effectuées simultanément dans le même milieu réactionnel, le composé minéral, engagé dans un processus cyclique au cours duquel il passe par deux états d'oxydation joue alors le rôle de catalyseur.

Le procédé WACKER qui permet l'oxydation de l'éthylène en acétaldéhyde au moyen d'une solution aqueuse de chlorure palladeux et de chlorure cuivrique en présence d'oxygène est un exemple remarquable d'un tel ensemble catalytique.

Le travail que nous présentons ici a été effectué à l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE dans le but de promouvoir, à partir des oxydes d'osmium, un système catalytique agissant suivant un schéma de type comparable pour oxyder certains réactifs organiques.

Signalons que dans le même temps certains autres laboratoires industriels ont effectué des recherches similaires sur l'utilisation catalytique de l'osmium-VIII, les coréactifs ou les conditions expérimentales étant toutefois différents de ceux que nous avons étudiés (1)(2)(3).

Le choix de l'osmium comme catalyseur d'oxydation se trouvait justifié par les données qualitatives de la littérature démontrant les propriétés oxydantes du tétroxyde ainsi que la capacité de réoxydation du produit de réduction de celui-ci.

Les résultats que nous avons obtenus, qui ont fait l'objet de deux publications (4)(5), ont permis de concrétiser ces propriétés

catalytiques potentielles en mettant en oeuvre les composés oxygénés de l'osmium au degré d'oxydation VI ou VIII dans un milieu aqueux alcalin. Le système catalytique ainsi obtenu, efficace dans l'oxydation des oléfines et des alcools, a été étudié plus particulièrement dans le cas de l'éthanol et du cyclohexène.

B I B L I O G R A P H I E

RAPPEL DES PROPRIETES DE L'OSMIUM.

Les composés de l'osmium se répartissent sur neuf états d'oxydation, parmi lesquels, seuls, les degrés d'oxydation supérieurs, de VI à VIII, sont concernés par cette étude.

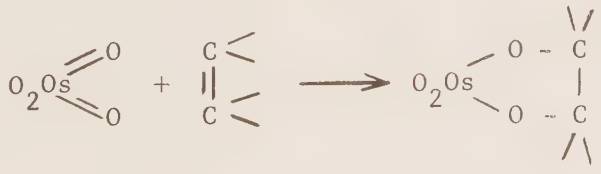
- Osmium-VIII.

L'osmium-VIII est à peu près uniquement représenté par le tétroxyde OsO_4 facilement obtenu en oxydant le métal dans un courant d'oxygène à haute température ou, encore, à l'aide d'acide nitrique.

Très soluble en milieu organique, le tétroxyde se dissout également dans l'eau d'autant plus facilement que le milieu est plus alcalin. Ce phénomène s'explique par une hydratation du tétroxyde en acide osménique dont l'ionisation assure la solubilisation aux pH élevés. Tout d'abord considéré comme bivalent (6), cet acide osménique peut en fait, ainsi que l'ont montré TRIDOT et ses collaborateurs (7a), subir quatre dissociations successives dont les constantes ont été évaluées.

Les propriétés oxydantes du tétroxyde et des espèces hydratées qui en dérivent sont connues depuis longtemps et ont donné lieu à des applications très utilisées en synthèse organique et en chimie analytique.

L'utilisation la plus répandue résulte des travaux de CRIEGEE qui mettent en évidence la possibilité d'obtenir un produit d'addition entre le tétroxyde et une oléfine par réaction entre la double liaison et deux oxygènes de l'oxyde (8a) :



L'ester osmique ainsi obtenu peut être isolé et donner, par hydrolyse alcaline, un α-glycol et un dérivé oxygéné de l'osmium au degré d'oxydation VI. Dans la méthode de CRIEGEE l'osmium et l'oléfine sont engagés dans des proportions correspondant à la stoechiométrie de la réaction. MILAS (8b) a mis au point une méthode dans laquelle le tétroxyde d'osmium mis en oeuvre en solution tertiobutylique joue le rôle de catalyseur dans l'hydroxylation de la double liaison par l'eau oxygénée. Cette hydroxylation catalytique peut également être effectuée en milieu aqueux (9). Le rôle de l'osmium dans cette catalyse est mal connu. On pourrait supposer, en se basant sur les résultats de CRIEGEE, que le mécanisme implique le passage par un ester osmique dont l'hydrolyse libère le diol et un acide osmique immédiatement réoxydé par l'eau oxygénée. En fait, certains travaux suggèrent l'intervention d'un acide peroxy-osmique résultant de la fixation de H_2O_2 sur l'osmium qui, dans ces conditions, conserverait la valence VIII au cours du cycle catalytique (10).

Le tétroxyde d'osmium en solution alcaline est également un oxydant énergique des alcools. Cette réaction utilisée pour la préparation de l'osmiate de potassium a été peu étudiée. Ces propriétés oxydantes ont été néanmoins mises à profit dans l'oxydation catalytique des alcools par le ferricyanure de potassium en présence de tétroxyde d'osmium (11). L'étude cinétique de cette réaction (12) conclut à un schéma en deux étapes comportant la réduction du tétroxyde par l'alcool et la réoxydation très rapide par le ferricyanure de l'osmium-VI formé.

- Osmium-VII.

Les composés heptavalents de l'osmium sont encore peu connus. La préparation de sels alcalins ou alcalino-terreux d'oxy-acides de l'osmium, dans lesquels ce métal se trouve au degré d'oxydation VII, est en effet relativement récente (13).

Certaines études spectrophotométriques et électrochimiques ont néanmoins permis de mettre en évidence la formation d'osmium-VII par réduction des osménates en milieu très alcalin (7b).

- Osmium-VI.

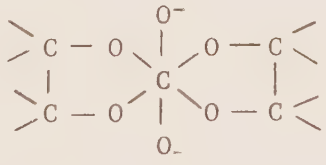
Les nombreux complexes de l'osmium-VI sont représentés, de façon générale, par la formule : $[OsO_2X_4]^{2-}$ dans laquelle X peut être l'un des anions suivants : Cl^-, Br^-, CN^-, OH^-, CH_3O^-, SO_3^{2-}.

Ces composés ont une structure sensiblement octaèdrique dans laquelle les deux oxygènes sont en position trans par rapport au métal.

Dans cette étude nous n'avons à prendre en considération que les osmiates alcalins qui correspondent au cas $X = OH^-$. Ces osmiates sont les sels d'un diacide faible, l'acide osmique, qui ne peut être isolé. A partir des courbes potentiométriques de neutralisation des osmiates par un acide fort, certains auteurs évaluent le pK de la deuxième acidité à 9,5 (1). En fait les espèces partiellement ionisées qui apparaissent dans cette zone de pH sont instables et les études spectrophotométriques effectuées sur les solutions d'osmiate en cours de neutralisation mettent en évidence des réactions de dismutation complexes (14).

A l'air humide les osmiates libèrent du tétroxyde d'osmium décelable par son odeur. Bien que ce phénomène puisse être attribué aux réactions de dismutation que l'on vient d'évoquer, il suggère également une possibilité de réoxydation de l'osmium-VI en osmium-VIII par l'oxygène de l'air. La polarographie des solutions d'osmiate soumises à un barbotage d'oxygène confirme cette possibilité par la mise en évidence de la vague correspondant à l'osmium-VIII (15).

En présence d'α-glycol les quatre hydroxyles des osmiates peuvent être substitués formellement par les fonctions $>C-O-$ et donner des tétraesters osmiques :



Ces tétraesters sont des produits fortement colorés qui donnent par acidification du milieu des espèces extractibles par les solvants organiques (8c).

PREMIERE PARTIE

OXYDATION DE L'ETHANOL

Après avoir montré l'éfficacité de l'osmium comme catalyseur d'oxydation de l'alcool par l'oxygène et dégagé les caractéristiques essentielles de cette réaction, nous avons étudié la réduction stoechiométrique de l'osmium VIII par l'éthanol, laquelle peut être raisonnablement considérée comme une des étapes composantes du processus catalytique.

1 - OXYDATION CATALYTIQUE

1-1. OBSERVATIONS PRELIMINAIRES.

L'oxydation catalytique de l'éthanol peut être réalisée en phase aqueuse dans une solution d'osmiate de potassium au sein de laquelle on disperse de l'oxygène gazeux.

La vitesse d'absorption de l'oxygène est appréciable pour des températures inférieures à 100 °C (50 à 80 °C) et des concentrations voisines de 0,1 $M.l^{-1}$ en osmium et 0,3 $M.l^{-1}$ en éthanol.

Si l'alcool est en excès par rapport à l'osmium l'absorption s'arrête lorsque la quantité d'oxygène consommé, en mole, atteint l'ordre de grandeur de la quantité de catalyseur mis en oeuvre. Cet arrêt de l'absorption peut être mis en relation avec une diminution du pH qui, initialement alcalin (pH ## 11) en raison de l'hydrolyse de l'osmiate, s'abaisse jusqu'à la valeur 8 - 8,5. On observe également une modification de l'aspect des solutions qui deviennent opaques par suite de l'apparition de substances noires précipitées ou colloïdales.

Le réajustement continuel du pH à sa valeur initiale par l'introduction de potasse dans le milieu réactionnel permet d'éviter les phénomènes que nous venons de décrire. L'absorption d'oxygène peut être poursuivie dans ces conditions jusqu'à ce que le rapport molaire entre l'oxygène absorbé et l'éthanol mis en oeuvre soit voisin de un. L'arrêt de la réaction que l'on observe alors peut être imputé à l'épuisement de la solution en réactif organique, lequel se trouve oxydé en acide acétique si l'on en juge d'après la stoechiométrie 1/1 observée entre l'oxygène et l'éthanol. La formation de cet acide se trouve confirmée par la diminution de pH mise en évidence corrélativement à l'absorption d'oxygène.

L'aspect de la solution à la fin de l'absorption et surtout son odeur révèlent en outre la formation de tétroxyde d'osmium et par conséquent l'oxydation, au moins partielle, de l'osmium-VI en osmium-VIII.

1-2. ETUDE CINETIQUE.

Les observations que nous venons de mentionner ont été complétées par une étude cinétique du système réactionnel basée sur la mesure, en fonction du temps, du volume d'oxygène absorbé à pression constante.

- Ordre par rapport à l'éthanol.

Nous avons représenté sur la figure 1 la courbe d'absorption de l'oxygène par une solution d'osmiate de potassium et d'alcool. Dans cette expérience la diminution d'alcalinité due à l'apparition d'acide acétique est compensée, au cours du temps, par des additions de potasse stoechiométriquement équivalentes à l'oxygène absorbé sur la base de l'équation :

$$C_2H_5OH + O_2 = CH_3COOH + H_2O$$

La courbe obtenue montre nettement que jusqu'à un taux d'avancement élevé (75 %) l'absorption d'oxygène croît linéairement avec le temps, d'où l'on peut conclure que la vitesse n'étant pas influencée par l'épuisement de la solution en réactif, l'ordre par rapport à l'éthanol est nul.

Cette conclusion est confirmée par la mesure de la vitesse initiale correspondant à différentes concentrations d'éthanol, dans une solution catalytique sensiblement différente de la précédente. Les résultats indiquent (fig. 2) que la vitesse devient indépendante de la concentration en alcool à partir de 0,4 mole.l^{-1}. La légère diminution observée au-delà de cette valeur s'explique par une chute de la pression partielle de l'oxygène corrélative à l'augmentation de la tension de vapeur du mélange liquide, la pression totale restant constante.

- Ordre par rapport à l'oxygène.

Nous avons mesuré la vitesse d'absorption d'oxygène à pression constante pour différentes valeurs de la pression totale. Dans le domaine exploré, compris entre 0 et 1 atmosphère, la vitesse est proportionnelle à la pression partielle d'oxygène, ce qui implique une réaction du premier ordre pour ce réactif (fig.3).

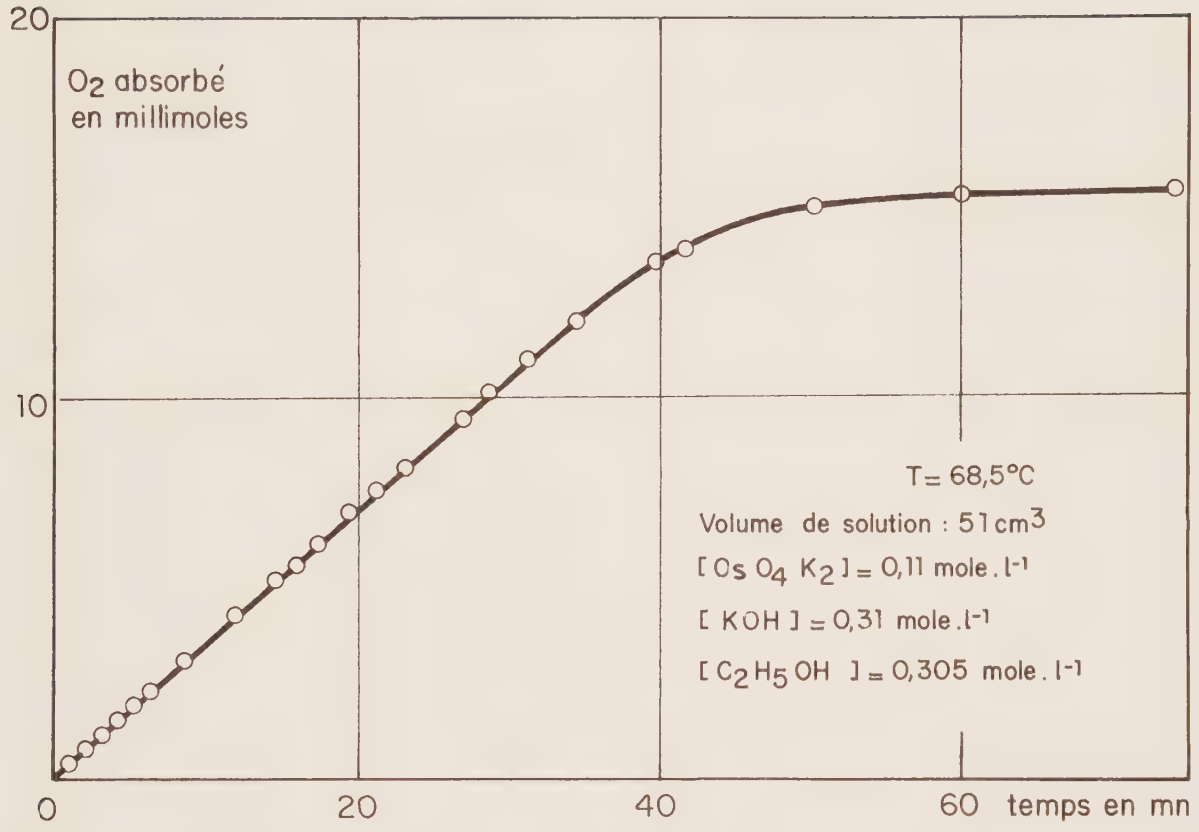

20
10
0
20
40
60
temps en mn
O_2 absorbé
en millimoles
T= 68,5°C
Volume de solution : 51 cm^3
[$Os\ O_4\ K_2$] = 0,11 mole. l^{-1}
[KOH] = 0,31 mole. l^{-1}
[C_2H_5OH] = 0,305 mole. l^{-1}

FIGURE 1

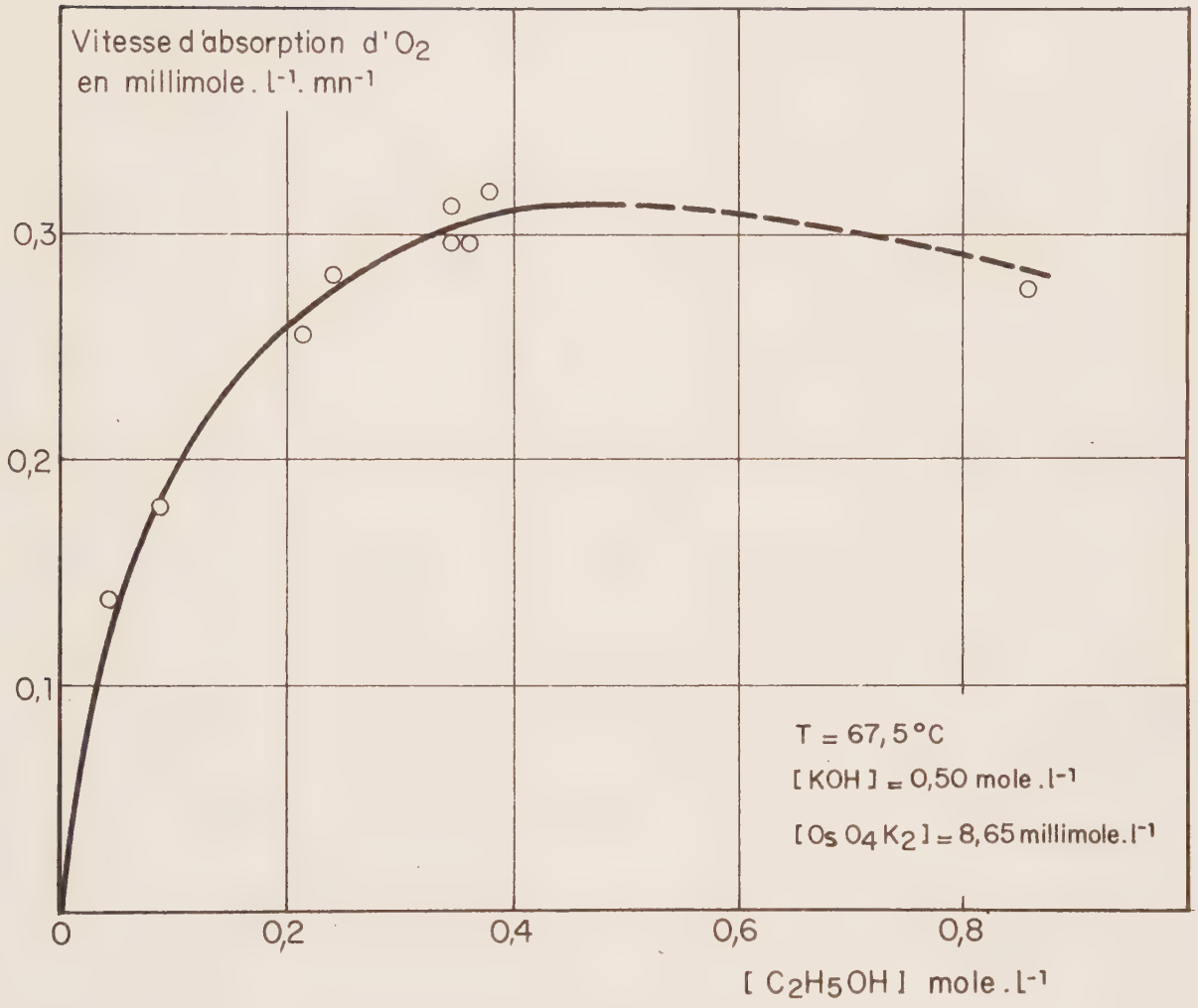

Vitesse d'absorption d'O_2
en millimole . l^{-1}. mn^{-1}
0,3
0,2
0,1
0
0,2
0,4
0,6
0,8
[C_2H_5OH] mole . l^{-1}
T = 67,5 °C
[KOH] = 0,50 mole . l^{-1}
[$Os\,O_4\,K_2$] = 8,65 millimole. l^{-1}

FIGURE 2

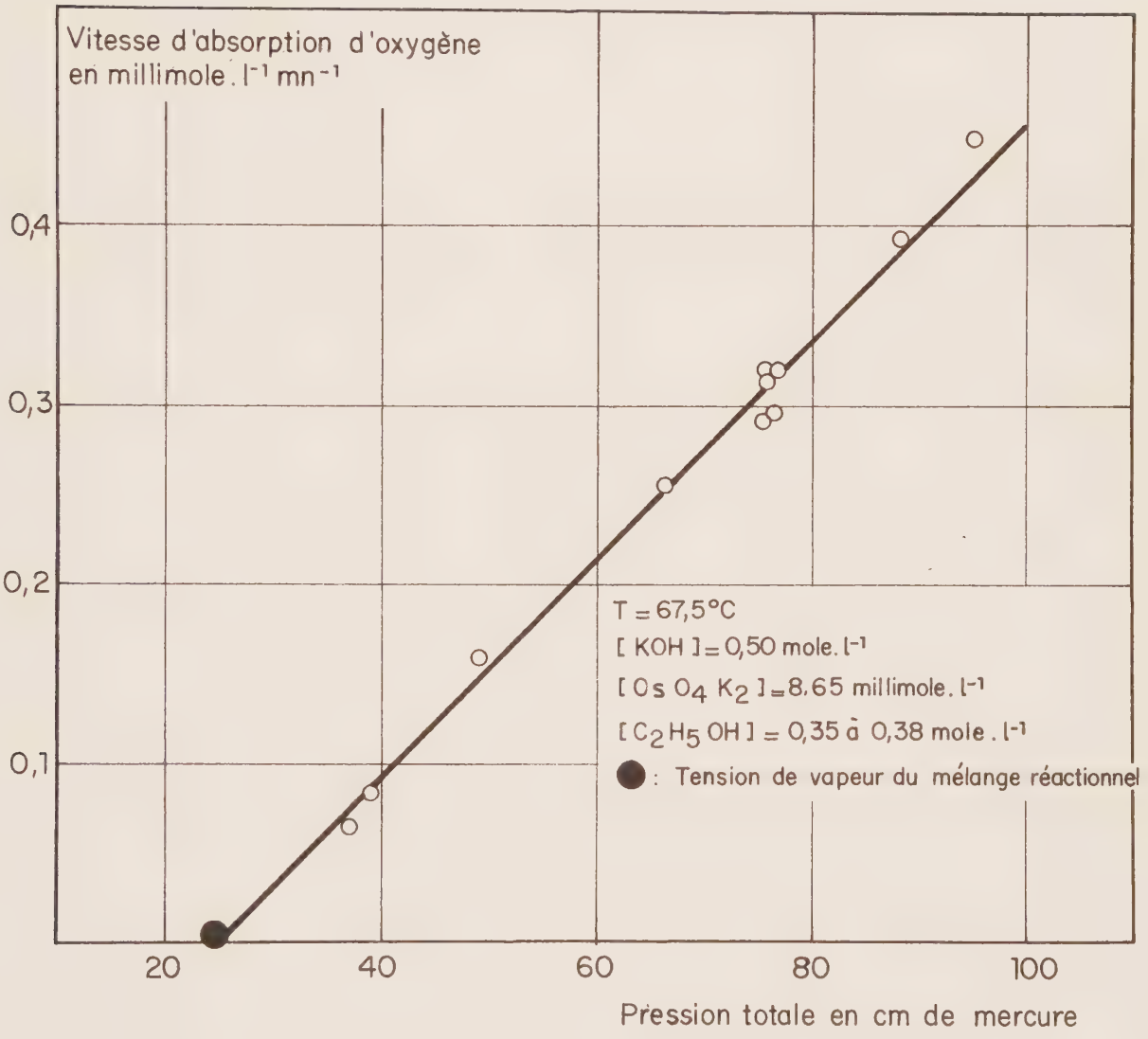

Vitesse d'absorption d'oxygène
en millimole. l⁻¹ mn⁻¹
0,4
0,3
0,2
0,1
20
40
60
80
100
Pression totale en cm de mercure
T = 67,5°C
[KOH] = 0,50 mole. l⁻¹
[Os O4 K2] = 8,65 millimole. l⁻¹
[C2 H5 OH] = 0,35 à 0,38 mole . l⁻¹
● : Tension de vapeur du mélange réactionnel

FIGURE 3

- Influence de l'alcalinité.

La mesure de la vitesse initiale d'absorption d'oxygène pour différentes concentrations de potasse fait apparaître un effet inhibiteur très prononcé de l'alcalinité sur la réaction (tableau I) :

TABLEAU I

$T = 68°C$ $[OsO_4K_2] = 8,65$ millimole.l^{-1}

$[C_2H_5OH]$ mole.l^{-1}	$[KOH]$ mole.l^{-1}	Vitesse millimole.l^{-1}.mn^{-1}
0,32	*	9,5
0,34	0,1	1,04
0,355	0,156	0,79
0,34	0,2	0,71
0,34	0,256	0,515
0,34	0,3	0,43
0,34	0,5	0,30
0,34	0,6	0,275
0,34	1,0	0,27
0,34	1,39	0,3
0,34	2,17	0,24

* solution d'osmiate pure. pH voisin de 11.

Cet effet peut être mis qualitativement en parallèle avec celui qui a été observé (15) dans l'oxydation des solutions d'osmiate étudiée polarographiquement à une température très différente (tableau II)

TABLEAU II

pH	13,5	12,7	12,3	11,7	11
temps de demi-oxydation en mn	21 600	4 320	30	20	15

- Influence de la concentration d'osmiate.

Dans une solution de potasse à 0,4 mole.l^{-1} la variation de vitesse est proportionnelle à la concentration d'osmiate entre 0 et 3 millimoles par litre (fig.4)

1-3. DISCUSSION.

Le caractère réducteur de l'éthanol à l'égard du tétroxyde d'osmium et l'oxydabilité des osmiates à l'air suggèrent un mécanisme catalytique comportant deux étapes essentielles : la réduction de l'osmium-VIII par l'éthanol et la réoxydation in situ de l'osmium-VI par l'oxygène.

Cette hypothèse permet, conjointement avec les propriétés connues des oxydes d'osmium aux valences VI et VIII que nous avons rappelées plus haut, d'interpréter de façon satisfaisante les phénomènes observés.

L'osmium-VIII, présent en solution à l'état d'acide osménique et de ses formes dissociées, oxyde l'éthanol en acide acétique. La formation de cet acide a pour conséquence d'abaisser le pH du milieu. Lorsque la valeur de ce paramètre devient inférieure à 9 l'osmium-VI subit des réactions complexes de dismutation (14) qui provoquent l'apparition d'espèces colloïdales ou précipitées. En présence de réactif réducteur ces réactions ont comme conséquence de bloquer rapidement la totalité de l'osmium sous des formes difficilement réoxydables et sont responsables de la perte d'activité catalytique observée lorsqu'on ne maintient pas le pH à une valeur suffisamment élevée.

Nous avons montré toutefois que l'accroissement d'alcalinité avait pour effet de diminuer la vitesse de réaction. Il apparaît donc que l'activité du système est optimum dans un domaine de pH assez étroit délimité par les valeurs 8,5 et 10,5 environ.

La pression d'oxygène est, avec l'alcalinité, un paramètre important de la réaction, alors que la concentration d'éthanol n'a qu'une influence secondaire sur celle-ci. Cet ordre nul par rapport à l'alcool pourrait suggérer l'intervention, dans l'étape de réduction, d'un composé intermédiaire, tel qu'un ester, résultant de la combinaison complète des réactifs par une réaction très rapide en comparaison des étapes ultérieures.

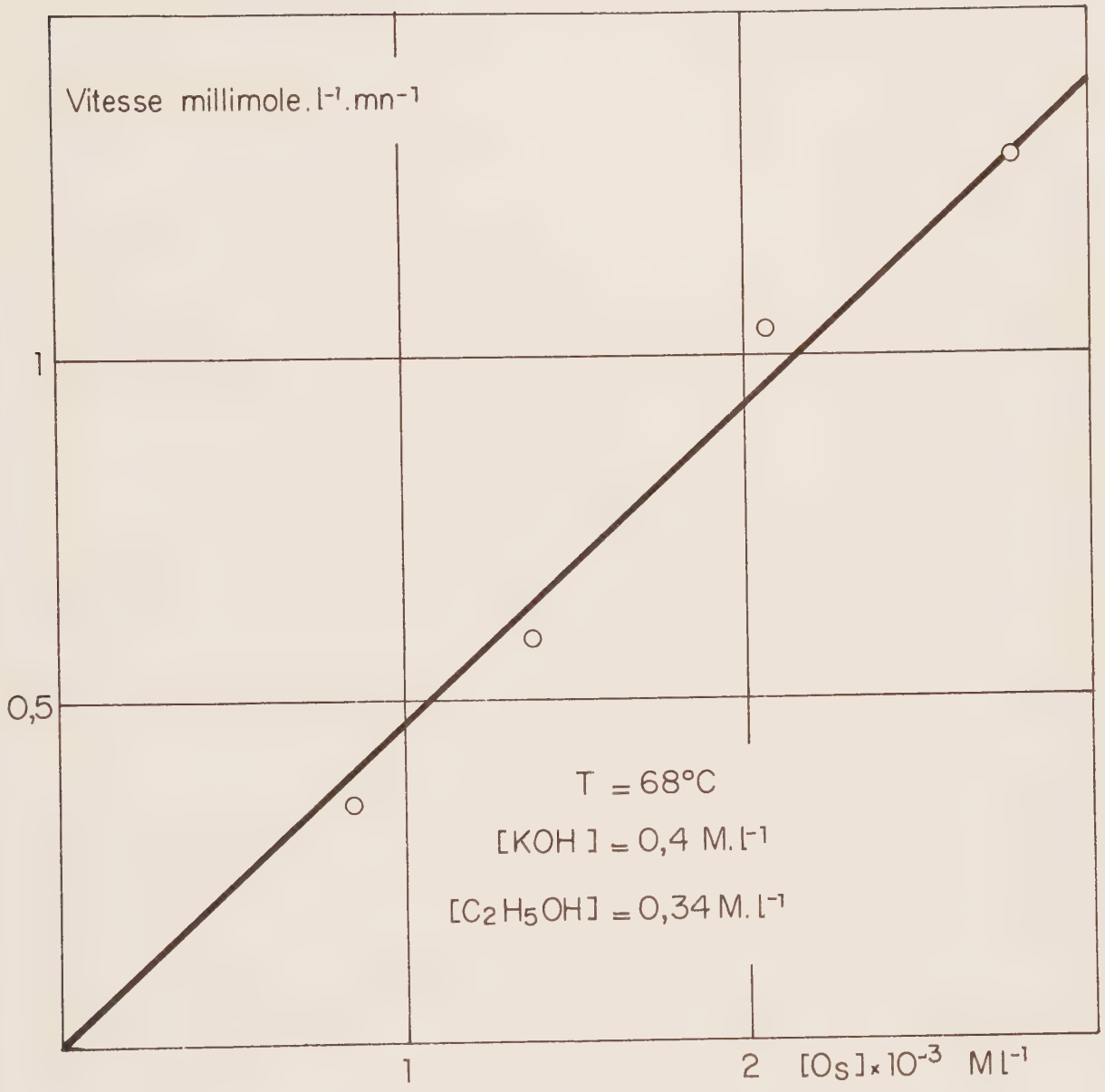

Vitesse millimole.l-1.mn-1
1
0,5
T = 68°C
[KOH] = 0,4 M.l-1
[C2H5OH] = 0,34 M.l-1
1
2
[Os]x10-3 Ml-1

Fig.4.

Mais nous verrons dans la deuxième partie de cette étude que la réduction stoechiométrique de l'osmium-VIII est d'ordre un par rapport à l'éthanol. En fait, l'ensemble des résultats s'interprète plus simplement en attribuant une importance cinétique prépondérante à la réoxydation de l'osmium-VI.

Avec le schéma en deux étapes que nous avons adopté le caractère catalytique du système impose l'égalité :

$$k_R \left[\text{Os-VIII}\right]^m \left[\text{alcool}\right]^n = k_o \left[\text{Os-VI}\right]^{m'} \times p_{O_2}^{n'}$$

dans laquelle k_R et k_o sont les constantes de vitesse relatives à la réduction et à la réoxydation de l'osmium.

En admettant que les ordres m, n, m', n' par rapport aux différents réactifs sont égaux à un, on calcule aisément la proportion de l'osmium total $\left[\text{Os}\right]$ présente sous forme d'osmium-VIII.

$$\left[\text{Os-VIII}\right] = \frac{k_o/k_R \times p_{O_2}}{k_o/k_R \times p_{O_2} + \left[\text{alcool}\right]} \times \left[\text{Os}\right]$$

La vitesse de la réaction s'écrit donc :

$$v = \frac{k_o \times p_{O_2}}{\left[\text{alcool}\right] + k_o/k_R \times p_{O_2}} \times \left[\text{alcool}\right] \times \left[\text{Os}\right]$$

Si la réoxydation est beaucoup plus lente que la réduction de l'osmium-VIII, le deuxième terme du dénominateur est négligeable devant le premier lorsque la concentration en éthanol devient suffisamment élevée. La vitesse est alors indépendante de la concentration en alcool et s'identifie avec la vitesse de réoxydation de la solution d'osmium totalement réduite au degré d'oxydation VI :

$$v = k_o \times p_{O_2} \times \left[\text{Os}\right]$$

Cette hypothèse permet donc de rendre compte de l'ordre zéro relatif à l'éthanol et de l'ordre un par rapport à la pression d'oxygène.

Elle explique en outre, par l'identité des phénomènes étudiés, la similitude observée en ce qui concerne l'influence de l'alcalinité, entre la vitesse d'oxydation catalytique de l'alcool et la vitesse d'oxydation des

solutions d'osmiate. Remarquons toutefois, bien que la comparaison quantitative exacte des deux séries de mesures ne puisse être réalisée, qu'il existe une certaine divergence entre elles puisque la variation globale du paramètre de vitesse, pour un incrément comparable du pH, est 65 fois plus forte dans le deuxième cas que dans le premier.

L'origine de la diminution de vitesse corrélative à l'augmentation du pH n'a pas été élucidée. On pourrait admettre, avec certains auteurs (1) qu'elle est due à l'oxydabilité préférentielle du monoanion OsO_4H^- de l'acide osmique dont le pK de deuxième acidité serait voisin de 9,5. L'inhibition observée traduirait alors simplement la disparition de cette forme privilégiée au profit du dianion $OsO_4^=$. Si cette hypothèse est exacte il faut remarquer que la vitesse d'oxydation ne s'annulant visiblement pas lorsque la concentration en potasse devient très élevée (tableau I), on doit attribuer au dianion une capacité de réoxydation non nulle. Dès lors, en incorporant l'influence de la pression d'oxygène dans les constantes cinétiques, la vitesse d'oxydation de l'osmium-VI peut s'exprimer par la somme de deux termes :

$$v = k_1 \left[OsO_4H^-\right] + k_2 \left[OsO_4^=\right]$$

en admettant en outre que l'oxydation des deux formes ionisées répond à un ordre un par rapport à chacune d'elles, ce qui semble confirmé par les résultats relatifs à l'influence de la concentration en osmiate.

Si l'on adopte la valeur 9,5 pour le pK de deuxième acidité de l'acide osmique, dans la zone de pH que nous avons étudiée, correspondant à des concentrations de potasse comprises entre 0,1 et 2,17 $M.l^{-1}$, l'osmium se trouve en quasi totalité sous forme du dianion. La fraction de l'osmium présente sous la forme du monoanion peut être aisément calculée en utilisant l'équation d'équilibre de dissociation :

$$K = \frac{\left[OsO_4^=\right] \cdot \left[H^+\right]}{\left[OsO_4H^-\right]}$$

On montre alors, en désignant par K_e la constante d'ionisation de l'eau et par $\left[Os\right]$ la concentration totale en osmium, que la vitesse d'oxydation est donnée par l'expression suivante :

$$v = \left[k_1 \cdot \frac{K_e}{K_e + K \cdot [OH^-]} + k_2 \right] \cdot [Os]$$

Si les résultats expérimentaux obéissent à une loi de ce type la vitesse v_∞ obtenue pour des concentrations élevées en potasse s'identifie avec le terme $k_2 \cdot [Os]$ et l'on doit observer une variation linéaire entre l'inverse de la différence $v - v_\infty$ et la concentration en ions hydroxyle.

$$\frac{1}{v - v_\infty} = \frac{1}{k_1} \left[1 + \frac{K}{K_e} [OH^-] \right] \cdot [Os]$$

La figure 5 sur laquelle les résultats du tableau I sont présentés dans le système de coordonnées convenable montre que cette conséquence est loin d'être vérifiée.

Sans écarter l'hypothèse d'une intervention différenciée des différentes formes ionisées ou non de l'osmium-VI, il faut donc admettre que l'influence de l'alcalinité s'exerce d'une manière plus complexe que celle qui vient d'être évoquée. La connaissance détaillée des mécanismes de cette inhibition nécessiterait une étude plus approfondie de l'oxydation des solutions d'osmiate.

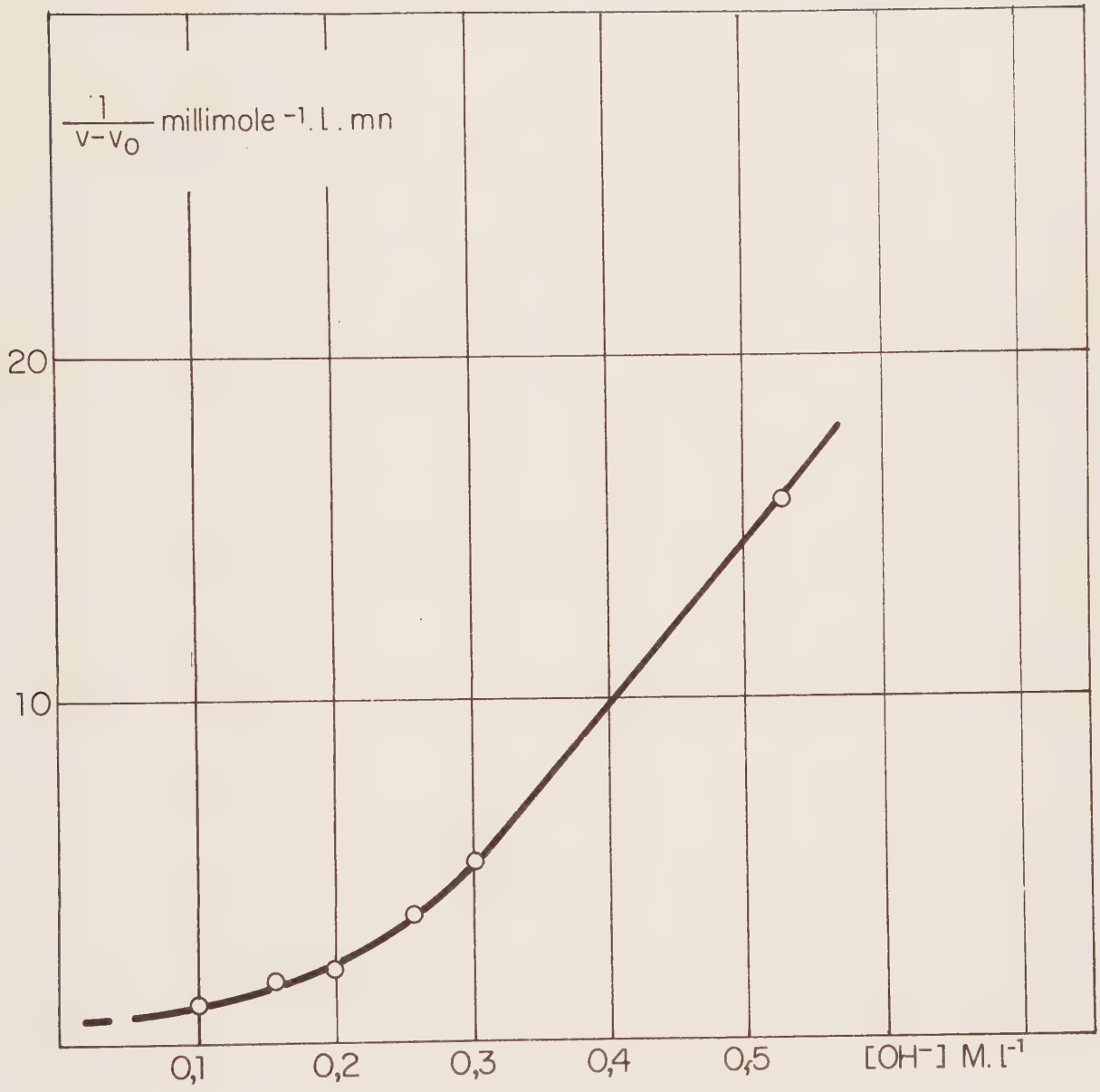


Figure . 5 .

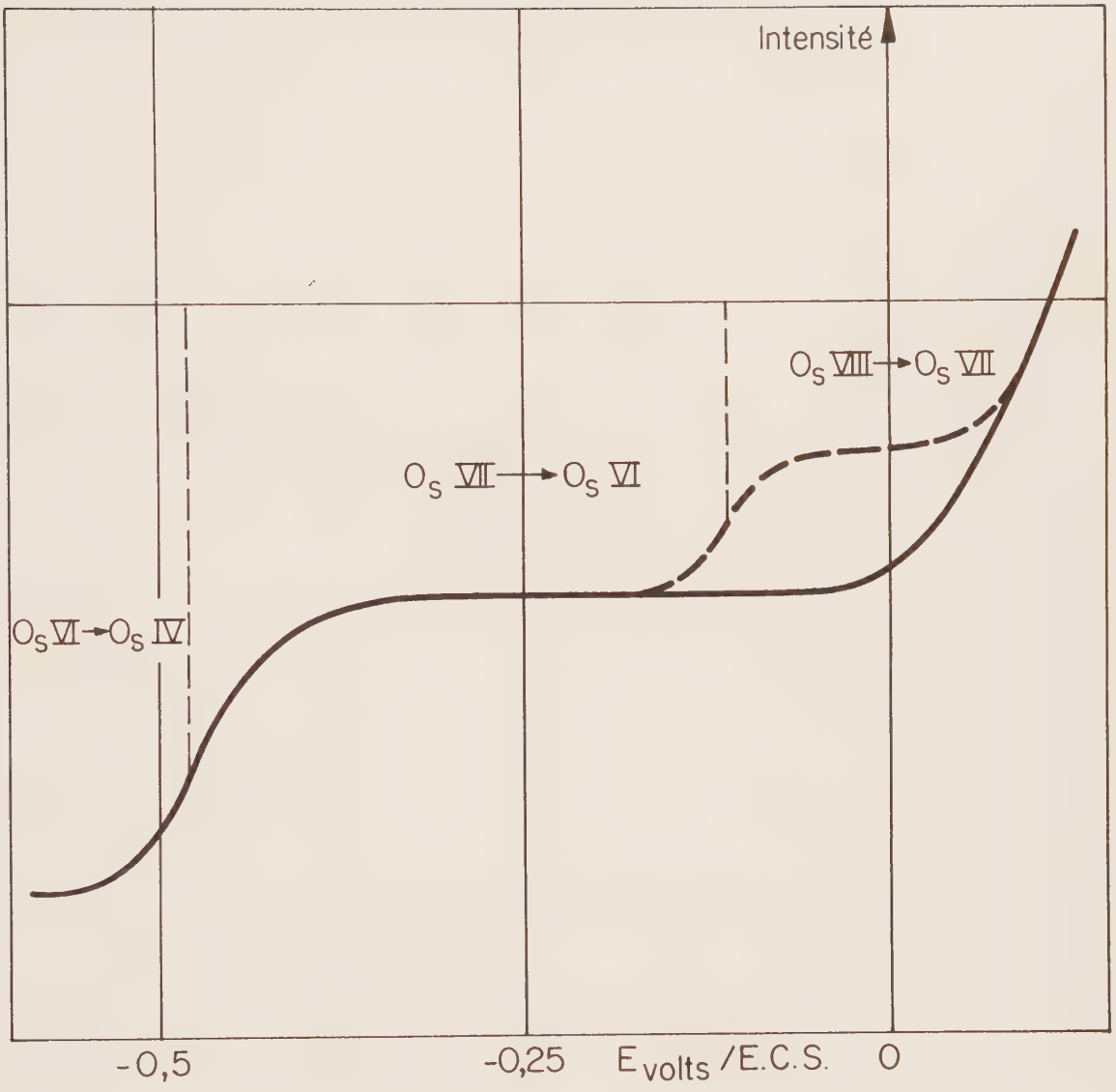

Intensité
O_s VIII → O_s VII
O_s VII → O_s VI
O_s VI → O_s IV
-0,5
-0,25
E volts /E.C.S.
0

Fig.6.

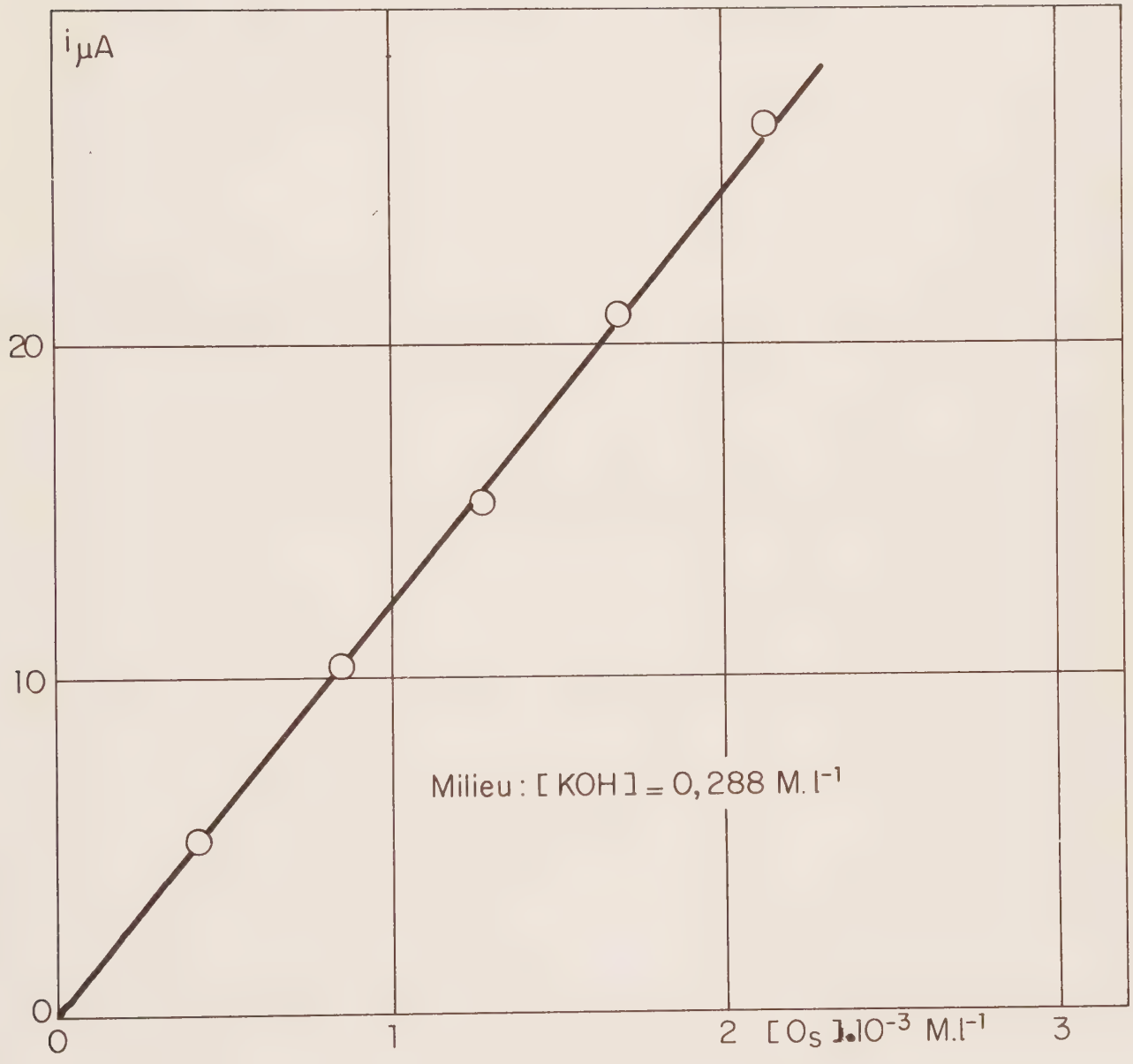


Fig. 7.

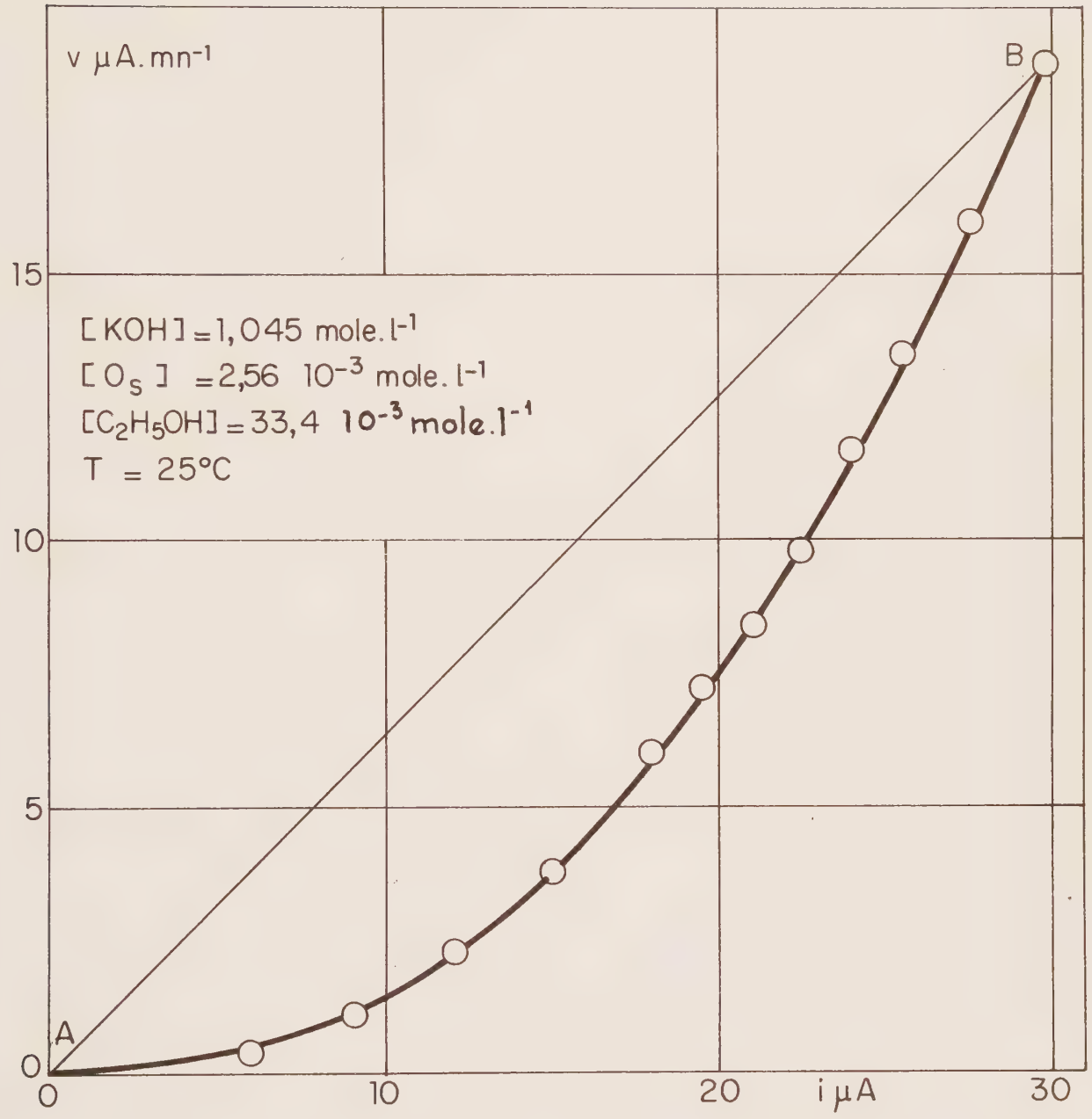

v µA.mn-1
B
15
[KOH] = 1,045 mole.l-1
[O2] = 2,56 10-3 mole.l-1
[C2H5OH] = 33,4 10-3 mole.l-1
T = 25°C
10
5
A
0
0
10
20
i µA
30

Fig.9.

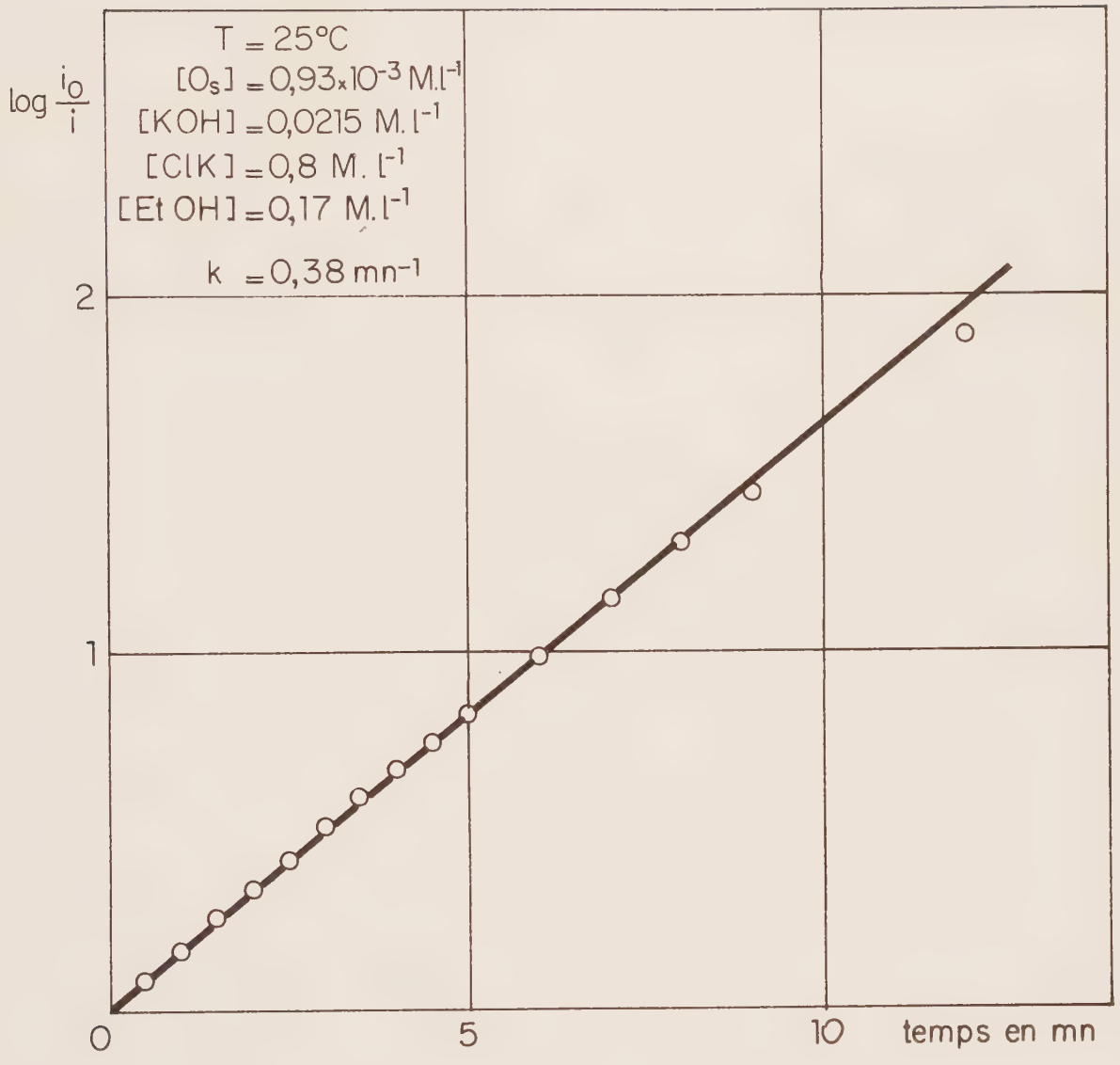

T = 25°C
[Os] = 0,93x10-3 M.l-1
[KOH] = 0,0215 M. l-1
[ClK] = 0,8 M. l-1
[Et OH] = 0,17 M.l-1
k = 0,38 mn-1
log io/i
2
1
0
5
10
temps en mn

Fig. 10.

2 - OXYDATION STOECHIOMETRIQUE

2-1. METHODE EXPERIMENTALE.

Diverses études rapportées dans la littérature laissent entrevoir la possibilité de suivre la réduction de l'osmium-VIII au cours du temps et par conséquent de déterminer la cinétique de la réaction par ampérométrie. En effet, la polarographie de solutions alcalines d'osmium-VIII avec une microélectrode de platine en rotation met en évidence deux paliers d'intensité correspondant aux réductions successives de Os-VIII en Os-VI puis en Os-IV (15). En milieu très alcalin (5 N d'hydroxyde alcalin), il apparaît un troisième palier attribué à la réduction de Os-VIII en Os-VII (7b). Ces résultats, schématisés sur la figure 6, montrent que pour un potentiel voisin de - 0,3 volt par rapport à l'électrode au calomel, l'intensité du courant électrique correspond à la réduction de Os-VIII et éventuellement de Os-VII en Os-VI. A cette valeur du potentiel nous avons vérifié sur des solutions de tétroxyde pur la proportionnalité de l'intensité du courant à la concentration de ce produit (fig.7). On notera également que cette intensité décroît proportionnellement à la quantité de réducteur énergique (tel que l'acétaldéhyde ou l'hyposulfite) introduite dans la solution d'osmium-VIII (fig.8). Ce résultat démontre que les constantes physiques de proportionnalité sont identiques pour les diverses espèces réductibles (en particulier l'osmium-VII) éventuellement présentes dans le milieu en cours de réduction.

Le détail des opérations est décrit dans la partie expérimentale. La méthode spectrophotométrique, qui ne présente pas de particularité notable, y est également décrite.

2-2. RESULTATS PRELIMINAIRES ET HYPOTHESE DE TRAVAIL.

En raison de la disproportion existant entre les concentrations d'osmium et d'éthanol, lequel se trouve en grand excès par rapport au précédent, l'évolution cinétique du système réactionnel est essentiellement liée à la variation de concentration du réactif inorganique.Avec la méthode analytique choisie, l'indicateur de vitesse de la réaction est l'intensité d'un courant électrique. L'interprétation des résultats sera donc, avant tout, tributaire de la relation adoptée entre cette variable et la concentration des espèces chimiquement actives dans la réaction étudiée.

Lorsqu'on admet simplement, dans un premier temps, la proportionnalité du courant à la concentration d'osmium-VIII on ne peut interpréter de façon cohérente l'ensemble des faits observés dans un large domaine d'alcalinité (0,02 à 1,045 N).

Pour faciliter la comparaison entre les résultats expérimentaux et les modèles cinétiques que l'on se propose de vérifier, nous avons déduit de chaque expérience, par dérivation graphique, la relation entre la vitesse et l'intensité, c'est-à-dire en définitive entre la vitesse et la concentration qu'elle représente. La courbe tracée sur la figure 9 traduit par exemple la relation ainsi obtenue dans le cas d'une solution 1,045 N en potasse.

L'examen des résultats couvrant tout le domaine d'alcalinité permet finalement de mettre en évidence les faits suivants :

Dans les solutions faiblement alcalines les courbes expérimentales sont du premier ordre comme le démontre, sur la figure 10, la proportionnalité entre $\log \frac{i_o}{i}$ et le temps. Mais l'ordre apparent croît progressivement avec l'alcalinité et il suffirait de porter les résultats de la figure 9 dans un diagramme logarithmique pour vérifier que dans un milieu 1,045 N en potasse cet ordre est voisin de 2,4.

En définissant le taux de réduction de l'osmium, τ, par l'expression

$$\tau = \frac{i_o - i}{i_o} \qquad [1]$$

dans laquelle i_o et i sont les intensités électriques correspondant à la

solution d'osmium entièrement à la valence VIII et à la solution partiellement réduite, on observe que, pour des valeurs données de ξ et de l'alcalinité, la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration totale d'osmium ou, ce qui est équivalent, à l'intensité initiale du courant (fig.11). La vérification de cette propriété dans le cas particulier de $\xi = 0$ signifie que la réaction est d'ordre un par rapport à Os-VIII, en vitesse initiale, et cela reste vrai dans les solutions très alcalines où l'ordre courant est très supérieur à un.

Dans le diagramme $v' = f(i)$ (fig.9) une cinétique courante cohérente avec la cinétique initiale d'ordre un que l'on vient de signaler serait représentée par la droite AB. Dans le milieu très alcalin considéré, l'ordre apparent étant supérieur à un, la vitesse réelle se situe au-dessous de cette droite et l'on constate que l'écart $\Delta v'$ entre la vitesse théorique et la vitesse réelle :

$$\Delta v' = k_i \times i - v' \qquad [2]$$

passe par un maximum à $\xi = 0,5$ environ selon une courbe symétrique de part et d'autre de cette valeur (fig.12). Il apparaît donc que si l'intensité représente, à un facteur près, la concentration d'osmium-VIII, les résultats que nous venons de rapporter ne peuvent être décrits par une équation cinétique simple.

L'ordre courant supérieur à l'ordre initial que l'on observe en milieu très alcalin traduit un freinage de la réaction que l'on peut attribuer à l'un des produits formés. Comme, d'autre part, la position du maximum de $\Delta v'$ et la forme de la courbe ne dépendent pas de l'excès d'éthanol, le processus en cause met en jeu l'osmium seul. Enfin, la symétrie de la courbe $\Delta v' = f(\xi)$ et la position du maximum à $\xi = 0,5$ amènent à penser que l'inhibition observée résulte d'une réaction réversible de stoechiométrie 1 - 1 entre ce produit et l'osmium-VIII et conduisent naturellement à poser comme hypothèse qu'il s'établit entre les degrés de valence VI, VII et VIII de l'osmium l'équilibre :

$$\text{Os-VI} + \text{Os-VIII} \rightleftharpoons 2\ \text{Os-VII} \qquad [3]$$

En effet, bien que les composés de l'osmium heptavalent soient rares, des travaux récents ont montré qu'ils peuvent apparaître lors de la

réduction de l'osmium-VIII en milieu très alcalin (7b).

Ainsi qu'on va le voir, cette hypothèse est corroborée par l'étude spectrophotométrique des solutions d'osmium à divers degrés d'oxydation entre les valences VI et VIII et permet d'interpréter les résultats cinétiques. Elle se trouve ainsi vérifiée.

2-3. ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE DU SYSTEME Os-VI - Os-VIII.

Aux longueurs d'onde voisines de 360 nm, les solutions aqueuses d'osmium-VI et d'osmium-VIII en mélange ne respectent pas la loi de BEER. On constate par exemple que, pour une même concentration totale d'osmium, la variation de densité optique en fonction de la teneur théorique d'osmium-VIII n'est pas linéaire mais présente un maximum prononcé.

Pour l'application de la méthode classique de JOB, les solutions de même concentration totale en osmium peuvent être obtenues en mélangeant des solutions équimolaires d'osmium-VI et d'osmium-VIII dans des proportions variables. Mais il est plus commode, expérimentalement, de réduire ou d'oxyder partiellement *in situ* l'une ou l'autre des espèces initialement pure. La figure 13 représente l'évolution de la densité optique au cours de l'oxydation progressive d'une solution d'osmium-VI par l'hypochlorite dans la potasse aqueuse 1,045 N. Les courbes ainsi obtenues vérifient toutes les propriétés prévisibles pour des mélanges d'osmium aux valences VI, VII et VIII dont les concentrations sont liées par l'équilibre [3] .

Si a représente la concentration totale d'osmium aux valences VI, VII et VIII, $(1 - x)$ la fraction d'osmium à la valence VIII et $2y$ la fraction à la valence VII, on peut écrire les équations :

$$a = [\text{Os-VIII}] + [\text{Os-VII}] + [\text{Os-VI}] \qquad [4]$$

$$[\text{Os-VIII}] = a(1 - x) \qquad [\text{Os-VII}] = 2ay \qquad [\text{Os-VI}] = a(x - 2y) \qquad [5]$$

Le taux de réduction τ compté comme plus haut à partir de l'osmium à la valence VIII est alors :

$$\tau = x - y \qquad [6]$$

et si, partant d'osmium-VI, on a ajouté n équivalents-grammes d'oxydant

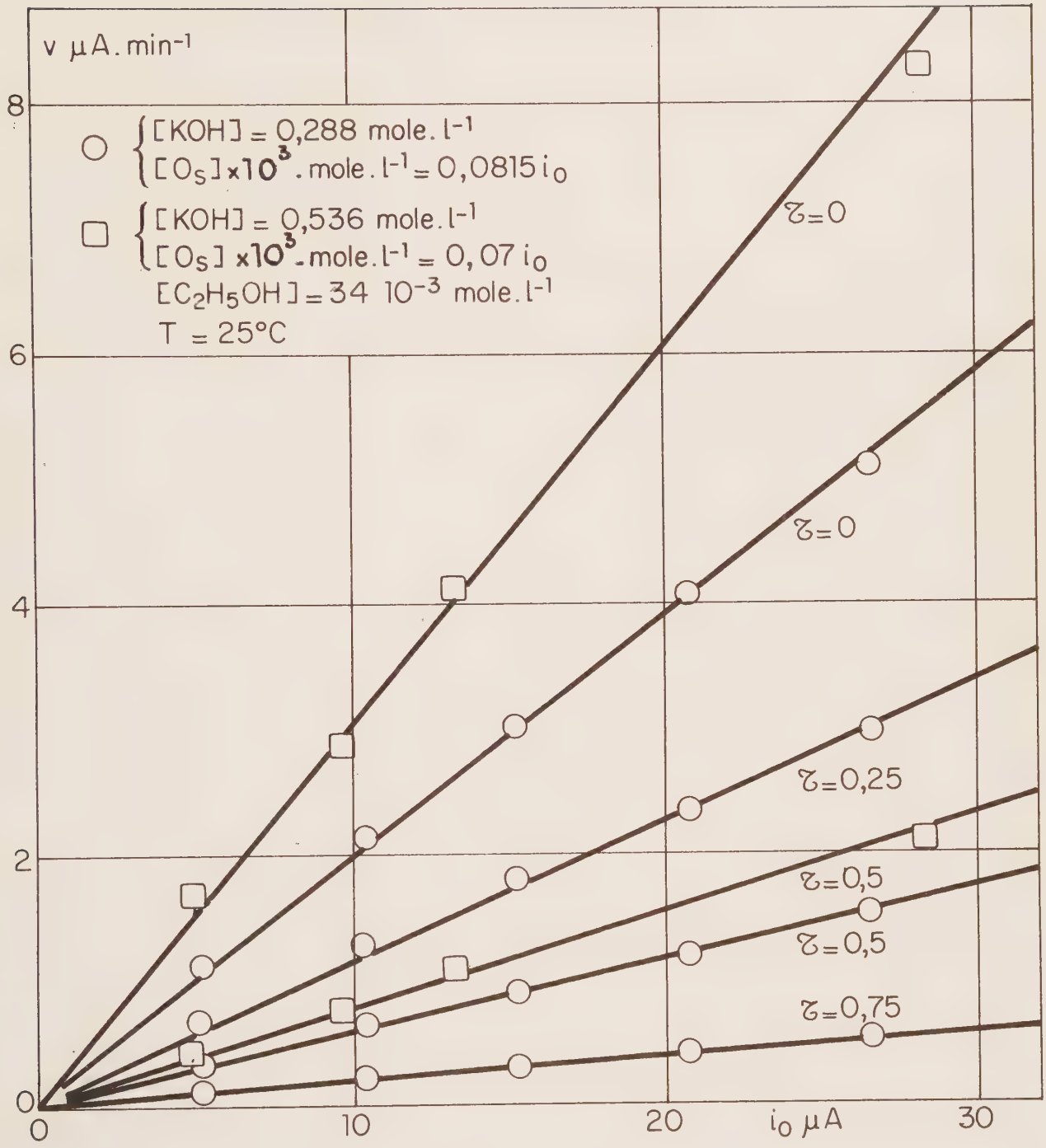

v µA.min⁻¹
○ [KOH] = 0,288 mole.l⁻¹
[O₂] ×10³. mole.l⁻¹ = 0,0815 i₀
□ [KOH] = 0,536 mole.l⁻¹
[O₂] ×10³. mole.l⁻¹ = 0,07 i₀
[C₂H₅OH] = 34 10⁻³ mole.l⁻¹
T = 25°C
ζ=0
ζ=0
ζ=0,25
ζ=0,5
ζ=0,5
ζ=0,75
0
2
4
6
8
0
10
20
30
i₀ µA

Fig. 11.

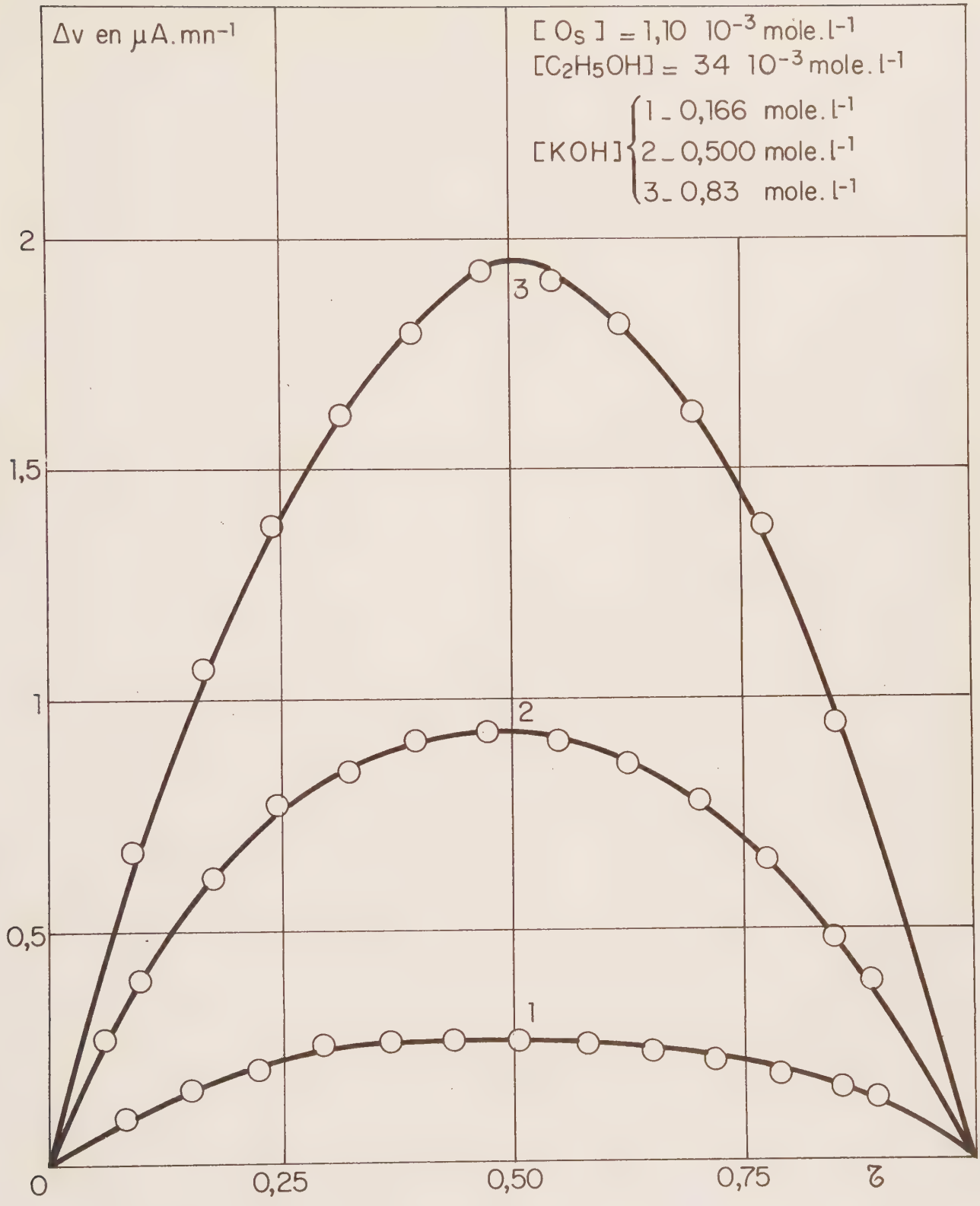

Δv en μA.mn⁻¹
[Os] = 1,10 10⁻³ mole.l⁻¹
[C₂H₅OH] = 34 10⁻³ mole.l⁻¹
[KOH] 1 - 0,166 mole.l⁻¹
2 - 0,500 mole.l⁻¹
3 - 0,83 mole.l⁻¹
2
1,5
1
0,5
0
0,25
0,50
0,75
θ
1
2
3

Fig.12.

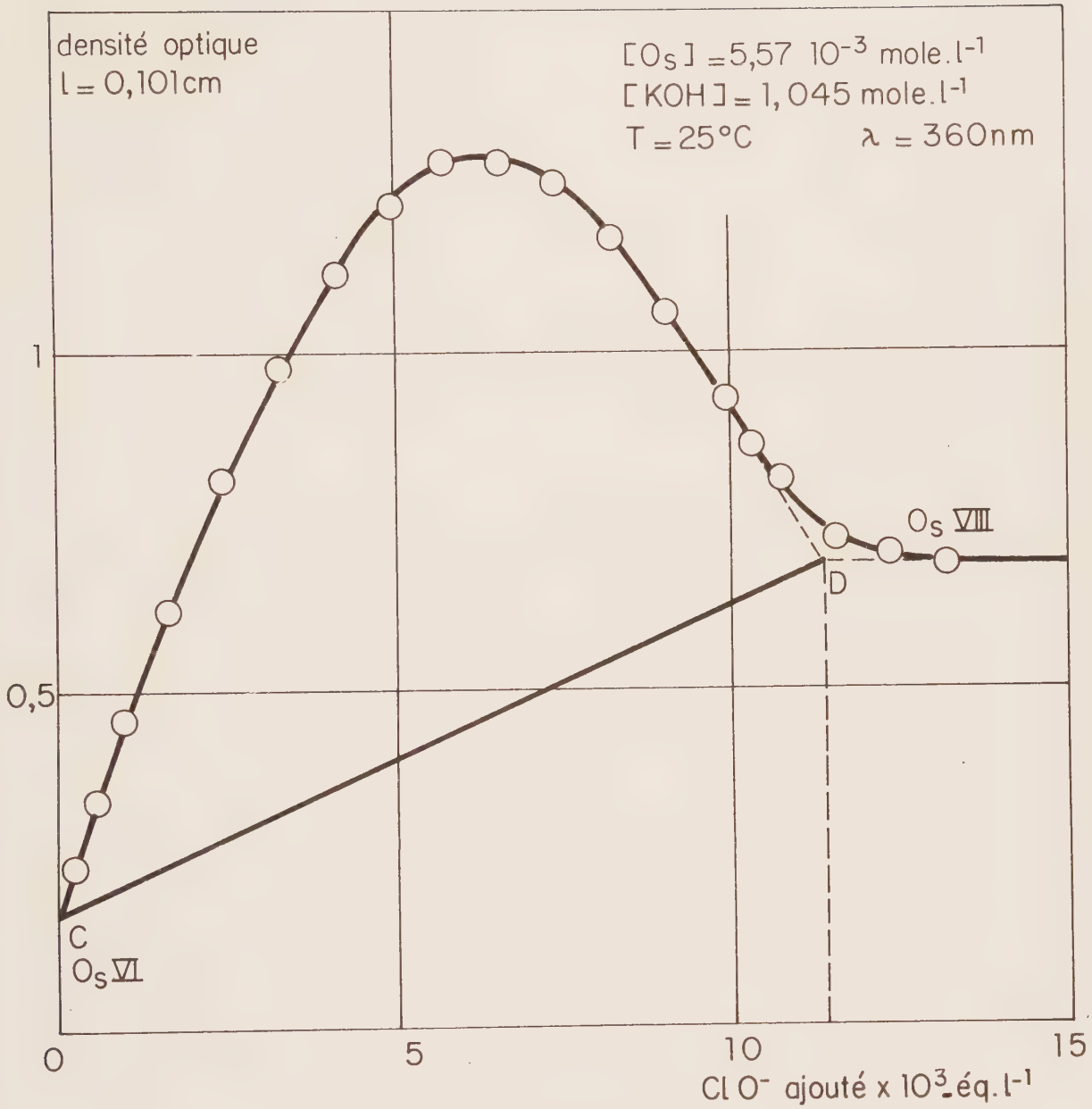

densité optique
l = 0,101cm
[Os] = 5,57 10-3 mole.l-1
[KOH] = 1,045 mole.l-1
T = 25°C
λ = 360nm
1
0,5
Os VIII
D
C
Os VI
0
5
10
15
Cl O- ajouté x 10³ éq.l-1

Fig.13.

par litre de solution, on a aussi :

$$n = 2a(1 - x + y) \quad \text{soit encore} \quad 1 - \mathcal{C} = \frac{n}{2a} \qquad [7]$$

En écrivant alors la constante de l'équilibre [3] :

$$K = \frac{[\text{Os-VII}]^2}{[\text{Os-VIII}][\text{Os-VI}]} = \frac{4y^2}{(1 - x)(x - 2y)} \qquad [8]$$

et en remplaçant $1 - x$ par $1 - \mathcal{C} - y$ ainsi que $x - 2y$ par $\mathcal{C} - y$, on obtient une équation en y :

$$y^2 (K - 4) - Ky + K\mathcal{C}(1 - \mathcal{C}) = 0 \qquad [9]$$

Cette équation donne la valeur de y :

$$y = \frac{1 - \sqrt{1 - 4\left(1 - \frac{4}{K}\right)\mathcal{C}(1 - \mathcal{C})}}{2\left(1 - \frac{4}{K}\right)} \qquad [10]$$

On remarque, comme on pouvait le faire directement sur l'équation [9], que y passe par un maximum pour $\mathcal{C} = 1/2$ et varie symétriquement par rapport à cette valeur.

Inversement, l'équation [9] permet de calculer K, connaissant y.

Le coefficient d'extinction molaire e d'une solution d'osmium aux trois valences considérées en mélange, c'est-à-dire le coefficient d'extinction rapporté à la concentration totale d'osmium sous ses différentes formes, résulte de la contribution de ces dernières proportionnellement à la fraction du total qu'elles représentent soit, en désignant par e_6, e_7 et e_8 respectivement les coefficients d'extinction molaire des formes de valences VI, VII et VIII :

$$e = e_8(1 - x) + e_7 \cdot 2y + e_6(x - 2y)$$

ou encore :

$$e = e_6 \mathcal{C} + e_8(1 - \mathcal{C}) + (2e_7 - e_6 - e_8)y \qquad [11]$$

L'ensemble des deux premiers termes du second membre représente le coefficient d'extinction "idéal" e_o d'une solution au même degré d'oxydation mais qui ne contiendrait que les formes de valences VIII et VI :

$$e - e_o = (2\,e_7 - e_6 - e_8)\,y \qquad [12]$$

Au facteur $a\ell$ près, ℓ étant la longueur du trajet optique dans la cellule de mesure, les valeurs de e_o sont représentées dans la figure 13 par la droite CD et la différence $e - e_o$ par la distance de cette droite à la courbe parallèlement à l'axe des ordonnées.

On vérifie, sur la figure 14 que la variation de $e - e_o$ en fonction de $\mathcal{C}$ présente la symétrie prévue pour y et, dans le tableau III, que la valeur maximale de cet écart est indépendante de la concentration totale d'osmium ainsi que de la nature de l'oxydant ou du réducteur utilisé.

TABLEAU III

Valeur maximale de $e - e_o$

$[KOH] = 1{,}045\ M.l^{-1}$ T = 25°C

Oxydant ou réducteur utilisé	$S_2O_8^=$			$S_2O_3^=$		ClO^-
Osmium total en $mM.l^{-1}$	1,14	1,71	2,85	1,78	2,56	5,57
$(e - e_o) \times 10^{-3}$ en $M^{-1}.l.cm^{-1}$	1,43	1,49	1,53	1,46	1,51	1,50

La connaissance simultanée de $e - e_o$ et de $\mathcal{C}$ calculable à partir de l'équation [7] permet de calculer y et enfin la constante d'équilibre K si l'on peut déterminer les coefficients d'extinction molaire individuels. Pour e_6 et e_8, cela se fait sans difficulté sur les solutions d'osmium-VI ou VIII pur. Le coefficient e_7 est accessible expérimentalement si, partant de l'une quelconque des formes de valence VI ou VIII pures, on limite le degré d'oxydation ou de réduction à une faible valeur; dans ce cas, l'équilibre 3 est fortement déplacé vers la formation de l'osmium-VII aux dépens de la forme VIII ou VI minoritaire, suivant qu'on procède par oxydation ou réduction partielle, et deux des formes seulement existent dans la solution en concentrations notables.

Pour déterminer e_7 de cette manière, on a oxydé partiellement

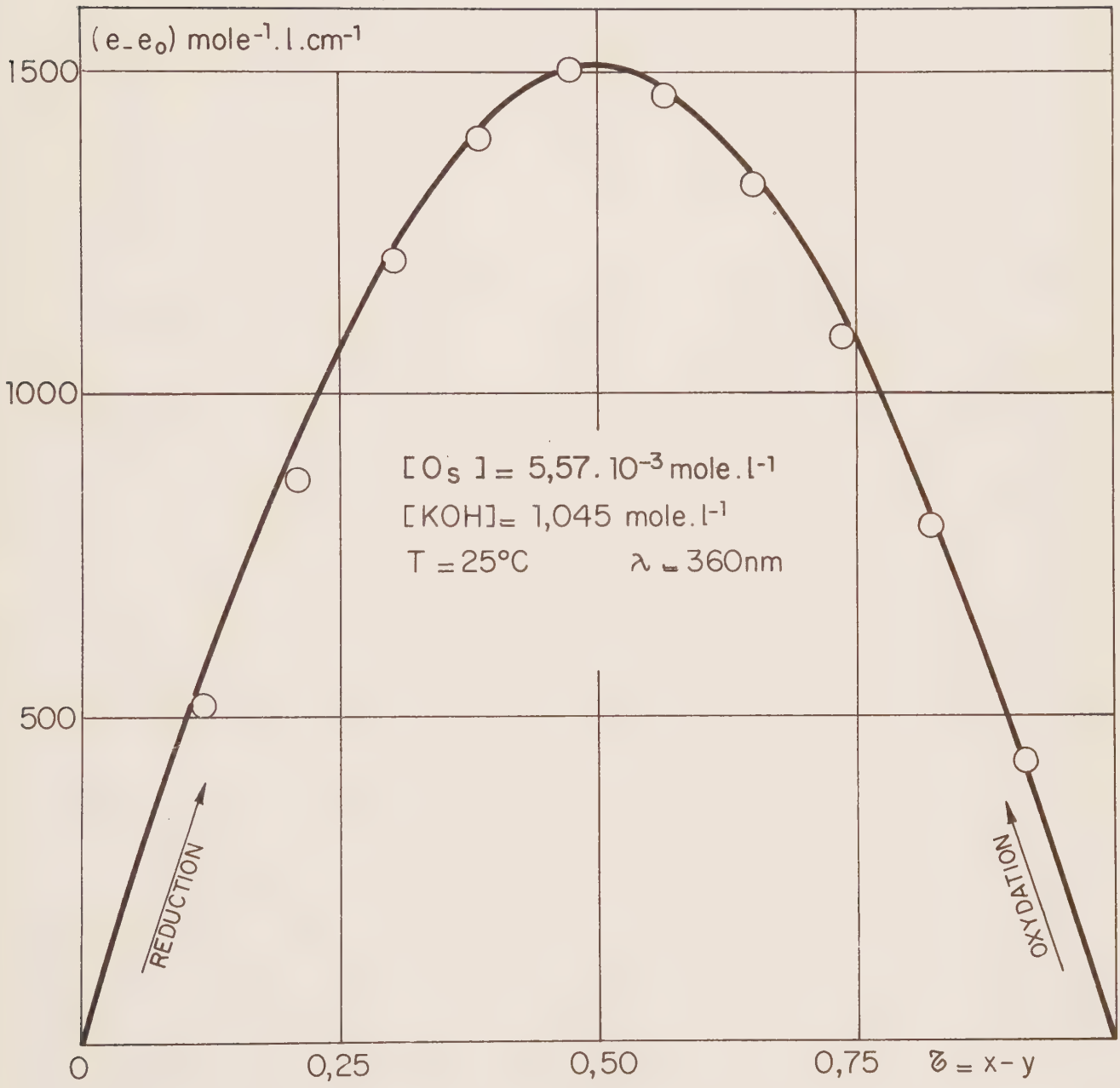

(e-e0) mole-1.l.cm-1
1500
1000
500
[Os] = 5,57. 10-3 mole.l-1
[KOH]= 1,045 mole.l-1
T = 25°C
λ = 360nm
REDUCTION
OXYDATION
0
0,25
0,50
0,75
θ = x - y

Fig.14.

par le ferricyanure de potassium une solution d'osmium-VI dans la potasse aqueuse 1,045 N. Jusqu'à un taux d'oxydation de 6 % (soit $\tau = 0,94$ dans le sens de la réduction), la densité optique varie linéairement avec la quantité d'oxydant ajouté (figure 15). Il faut tenir compte ici de l'absorption non négligeable du ferrocyanure produit par la réaction, de sorte que la densité optique totale répond à l'expression :

$$D = \left[e_6 \, a + (e_7 - e_6 + e_F) \, n \right] \qquad [13]$$

n étant, comme plus haut, le nombre d'équivalents-grammes d'oxydant introduit par litre de solution et e_F le coefficient d'extinction molaire du ferrocyanure ($105 \ M^{-1}.1.cm^{-1}$).

Dans le milieu considéré (potasse aqueuse 1,045 N), on trouve les valeurs suivantes pour les coefficients d'extinction molaire :

$$e_6 = 308 \qquad e_7 = 3\,390 \qquad e_8 = 1\,250 \ M^{-1}.1.cm^{-1}$$

Connaissant $(e - e_o)_{max} = 1510 \ M^{-1}.1.cm^{-1}$, on calcule enfin pour la constante d'équilibre à 25°C :

$$K = 7,5$$

Pour confirmation d'ensemble, on peut calculer la courbe théorique de $e - e_o$ à partir des valeurs précédentes portées dans les équations [10] et [12]. C'est cette courbe qui est tracée dans la figure 14, les points étant expérimentaux.

2-4. INTERPRETATION DES RESULTATS DE CINETIQUE.

2-41. Equation de vitesse de la réaction.

Les résultats rapportés ci-dessus justifient l'hypothèse d'un équilibre de dismutation entre les valences VI, VII et VIII de l'osmium et mettent en évidence le lien qui existe entre cet équilibre et l'allure cinétique de la réduction de l'osmium-VIII par l'éthanol.

Au potentiel choisi pour les mesures, l'osmium-VII et l'osmium-VIII sont tous deux réductibles sur la cathode de platine et, en utilisant les notations précédemment définies, l'intensité du courant de diffusion est

donnée par la relation :

$$i = \alpha\, a\,[2\,(1-x) + 2\,y] = 2\,\alpha\, a\,(1 - x + y) = 2\,\alpha\, a\,(1 - \mathcal{T}) \quad [14]$$

dans laquelle α est une constante correspondant au transfert d'un équivalent électrochimique sur l'électrode. Exprimée dans une échelle molaire au lieu de l'échelle d'intensités électriques utilisée au début, la vitesse de réduction répond alors à l'expression :

$$v = -\frac{1}{2\,\alpha}\,\frac{di}{dt} = a\,\frac{d\mathcal{T}}{dt} \quad [15]$$

Si, d'autre part, m et n sont les ordres des réactions de réduction de l'osmium-VIII et de l'osmium-VII par l'éthanol, on peut écrire :

$$v = a\,\frac{d\mathcal{T}}{dt} = -\,a\,\frac{d(1-x)}{dt} - a\,\frac{dy}{dt} = k_8\,a^m\,(1-x)^m + k_7\,a^n\,y^n \quad [16]$$

les constantes de vitesse k_8 et k_7 restant fonctions de la concentration d'éthanol mis en oeuvre en excès. On peut noter à ce sujet que cette expression reste valable, du fait de l'équilibre de dismutation supposé rapidement établi, que la réduction de l'osmium-VIII par l'alcool conduise à l'osmium-VI directement ou par l'intermédiaire de l'osmium-VII.

Comme les résultats cinétiques préliminaires l'ont montré, la vitesse pour une alcalinité donnée ne dépend que du taux de réduction $\mathcal{T}$, d'une part, et de la concentration totale d'osmium a à laquelle elle est proportionnelle, d'autre part. Il en résulte que, pour autant que les deux réactions de constantes k_8 et k_7 interviennent effectivement, elles sont d'ordre un.

D'autre part, aux taux de réduction élevés, $1 - x$ est presque nul, y tend vers $1 - \mathcal{T}$ et la vitesse vers :

$$v \backsim k_7 a(1 - \mathcal{T}) \quad \text{(taux de réduction voisin de 1)}$$

La tangente à la courbe $v = f(\mathcal{T})$ ou $v' = f(i)$ pour $\mathcal{T} = 1$ ou $i = 0$ donne donc une indication sur la valeur de k_7. Or, on constate que la pente de cette tangente est très faible dans tous les cas étudiés et apparaît visiblement nulle, en milieu suffisamment alcalin, aux erreurs d'expérience près. On en conclut que k_7 est nul ou très petit :

$$v = k_8 a(1-x) = k_8 a(1 - \mathcal{T} - y) \quad [17]$$

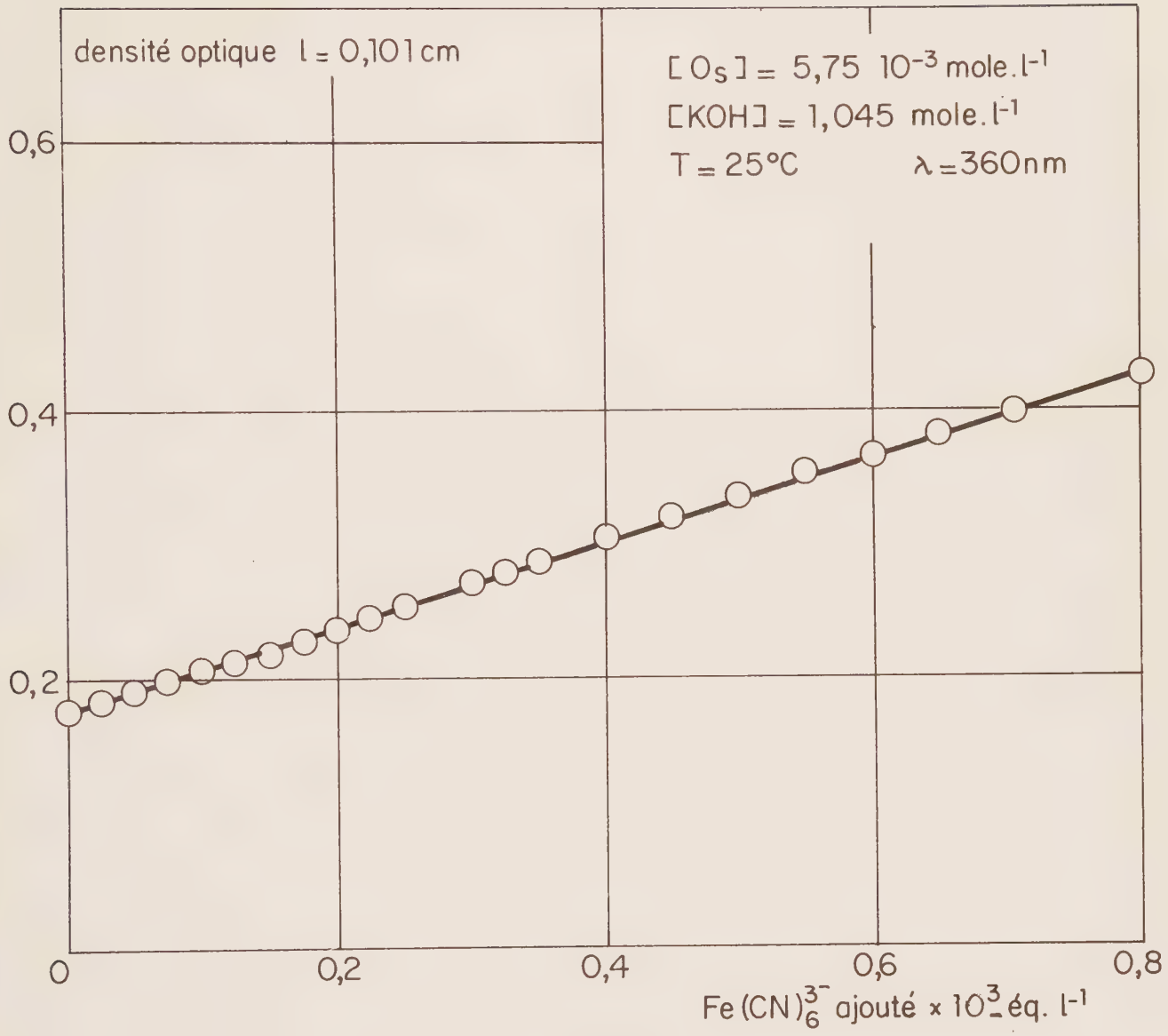

densité optique l = 0,101 cm
[Os] = 5,75 10-3 mole.l-1
[KOH] = 1,045 mole.l-1
T = 25°C
λ = 360nm
0,6
0,4
0,2
0
0,2
0,4
0,6
0,8
Fe(CN)6 3- ajouté x 10-3 éq. l-1

Fig.15.

et que l'osmium-VII n'est pas réductible directement par l'éthanol. Cela ne suffit pas pour affirmer que la réduction de l'osmium-VIII donne directement l'osmium-VI puisque ce dernier pourrait aussi bien provenir de l'osmium-VII par dismutation. On peut penser cependant que, si l'osmium-VIII était réductible par l'éthanol selon un processus impliquant un saut de valence unitaire, il en serait vraisemblablement de même de l'osmium-VII puisque, comme le montre l'existence de l'équilibre de dismutation, un processus similaire est possible vers l'osmium-VI (réduction) et vers l'osmium-VIII (oxydation). Il est donc très probable, sinon certain, que la réduction de l'osmium-VIII par l'éthanol se fait avec saut de deux valences, jusqu'à l'osmium-VI et que l'osmium-VII ne prend naissance que par dismutation.

2-42. Vérification de l'équation de vitesse.

L'équation de vitesse qui vient d'être établie a été soumise à deux vérifications. La première consiste à déterminer y en fonction de $\mathcal{C}$ à partir des courbes expérimentales ampérométriques, en utilisant l'une ou l'autre des expressions suivantes qui se déduisent immédiatement de l'équation [17] :

$$y = 1 - \mathcal{C} - \frac{v}{v_o} \quad \text{ou} \quad y = \frac{\Delta v}{v_o} \qquad [18]$$

v_o étant la vitesse initiale dans l'expérience considérée et Δv représentant la différence entre la vitesse théorique d'ordre un définie précédemment (voir résultats expérimentaux) et la vitesse réelle. Dans ces expressions, v_o et v peuvent être remplacées par v'_o et v' qui leur sont proportionnelles et qui sont exprimées directement en fonction de l'intensité électrique.

On obtient ainsi des courbes $y = f(\mathcal{C})$ qui possèdent les propriétés attendues et spécialement la symétrie par rapport à $\mathcal{C} = 0,5$. On constate en particulier que les valeurs maximales de y, pour une concentration fixe de potasse, sont indépendantes de a (tableau IV).

TABLEAU IV

Valeurs de y au maximum pour différentes concentrations d'osmium en solution

$[KOH] = 0,29\ M.l^{-1}$ Température : 25°C

Concentration totale d'osmium x 10^3; $M.l^{-1}$:	0,425	0,85	1,27	1,68	2,13
Valeur de y au maximum :	0,205	0,20	0,20	0,21	0,205

TABLEAU V

Comparaison des valeurs de y déduites de la cinétique de la réduction par l'alcool et déterminées par spectrophotométrie

$[KOH] = 1,045$ à $1,05\ M.l^{-1}$ Température : 25°C

Taux de réduction		0,08	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80
valeurs de y	spectro-photométriques	0,08	0,14	0,17	0,20	0,23	0,26	0,28	0,29	0,27	0,22	0,17
	cinétiques	0,08	0,14	0,18	0,23	0,26	0,27	0,28	0,30	0,28	0,24	0,18

Dans les solutions 1,05 N de potasse il est en outre possible de comparer les valeurs de y obtenues à divers taux de réduction avec celles que l'on a déduites de façon tout-à-fait indépendante des mesures spectrophotométriques. L'accord entre les deux séries de valeurs est satisfaisant (tableau V).

La seconde vérification consiste à procéder, de manière classique, à l'intégration de l'équation de vitesse qu'on peut écrire sous la forme :

$$\frac{d\tau}{1 - \tau - y} = k_8 \, dt \qquad [19]$$

Après avoir déterminé pour chaque expérience la valeur maximale de y, dont on déduit la constante K de l'équilibre de dismutation par application de l'équation [8], on calcule numériquement l'intégrale :

$$F(\tau) = \int_0^{\tau} \frac{d\tau}{1 - \tau - y} \qquad [20]$$

dans laquelle y est donné par l'équation [10] et on s'assure, en portant graphiquement le résultat en fonction du temps, qu'on a bien la relation linéaire :

$$F(\tau) = k_8 \, t \qquad [21]$$

La figure 16 montre que la linéarité attendue est parfaitement vérifiée pour différentes alcalinités, jusqu'à des taux de réduction de l'ordre de 0,85 - 0,90 au moins.

Dans l'intervalle d'alcalinité exploré, soit entre 0,1 et 1 normalité de potasse environ, l'équation [17] représente donc très précisément la cinétique de la réaction, conjointement à la constante de l'équilibre de dismutation et aux équations qui s'en déduisent. Le traitement précédent fournit en outre, à chaque alcalinité, la valeur de la constante d'équilibre K et celle de la constante de vitesse k_8.

2-43. Ordre par rapport à l'éthanol.

La constante k_8 renferme encore, implicitement, l'influence de la concentration d'éthanol. La variation de la première en fonction de la seconde (tableau VI) montre que la réaction est d'ordre un par rapport à l'alcool, entre 0 et 0,137 $M.l^{-1}$.

TABLEAU VI

Relation entre la valeur de la constante de vitesse d'ordre un k_8 et la concentration d'alcool

$[KOH] = 0,536\ M.l^{-1}$ Température : 25°C

$[C_2H_5OH]\ M.l^{-1}$	0,0207	0,0345	0,069	0,103	0,137
$k_8\ mn^{-1}$	0,175	0,335	0,57	0,94	1,26

L'ensemble des résultats de cinétique peut alors être représenté par le groupe d'équations :

$$\begin{cases} \frac{d\tau}{dt} = k_8 (1 - \tau - y) = k_8' [C_2H_5OH] (1 - \tau - y) \\ y = f(\tau) \quad \text{selon l'équation } [10] \end{cases} \qquad [22]$$

c'est-à-dire, si l'on élimine y entre ces deux équations, par une relation entre $\frac{d\tau}{dt}$, τ et $[C_2H_5OH]$ avec deux paramètres, k_8' et K.

2-44. Influence de l'alcalinité sur la cinétique réactionnelle.

Les deux constantes figurant dans les équations de vitesse, l'une, K, caractéristique de l'équilibre de dismutation seul, l'autre, k_8', relative au couple Os-VIII - alcool, restent dépendantes de nombreuses conditions opératoires, de la température en particulier et de la nature du milieu au sens le plus général. Un facteur important est apparent dans les résultats donnés plus haut et spécialement dans les figures 6 et 10, à savoir l'alcalinité du milieu.

La constante d'équilibre K a été calculée pour diverses alcalinités, à des taux de réduction voisins de 0,5 pour minimiser l'influence des erreurs expérimentales, et les résultats sont donnés dans le tableau VII.

Les couples de valeurs K, k_8 ont également été optimisés sur ordinateur par la méthode des moindres carrés, de façon à faire coïncider au mieux les résultats expérimentaux avec le système d'équations [22]. Les

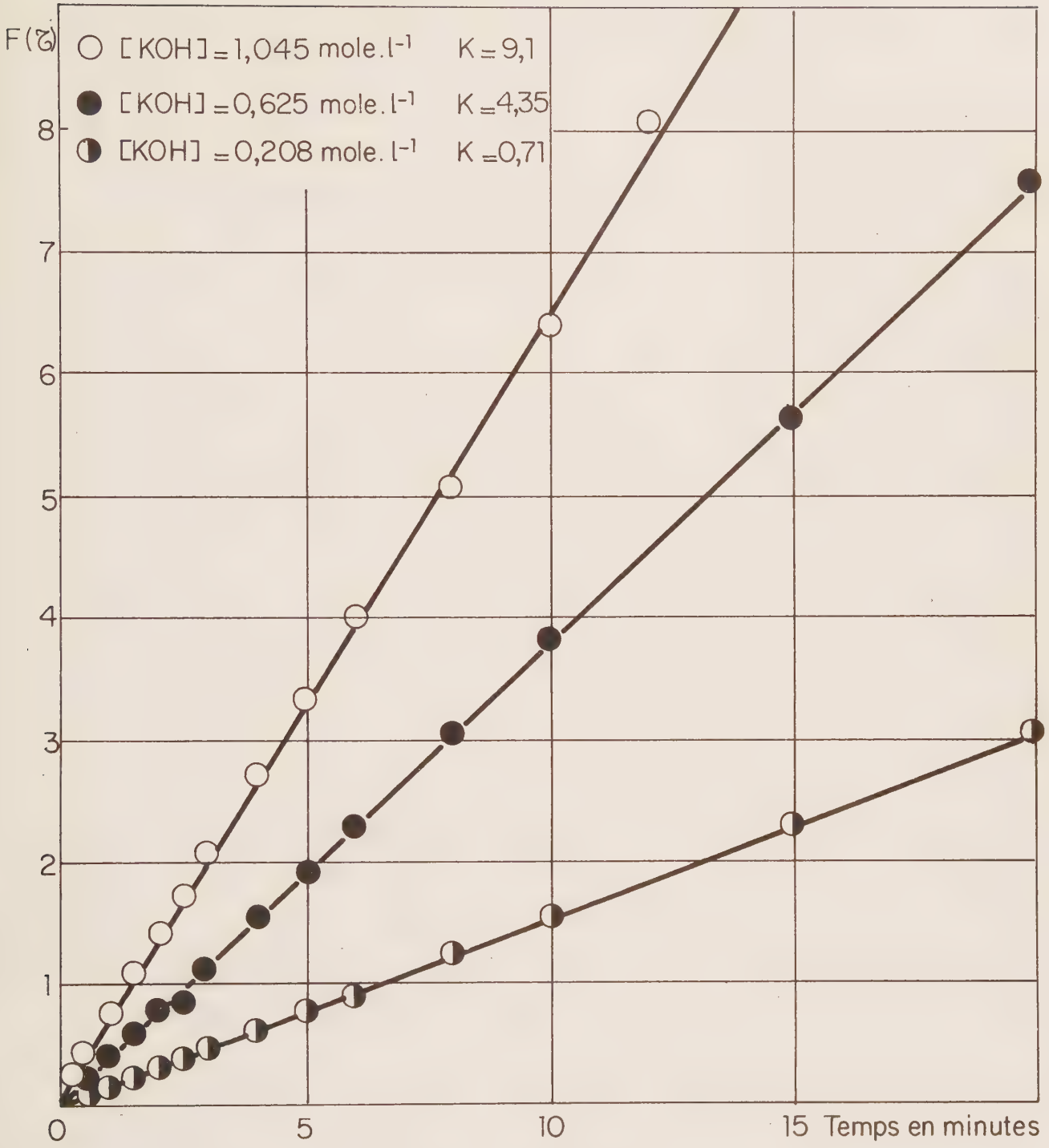

F(α)
○ [KOH] = 1,045 mole.l⁻¹ K = 9,1
● [KOH] = 0,625 mole.l⁻¹ K = 4,35
◑ [KOH] = 0,208 mole.l⁻¹ K = 0,71
8
7
6
5
4
3
2
1
0
5
10
15 Temps en minutes

Fig. 16

résultats de ces calculs sont portés dans le tableau VII pour K (K optimisé). Les valeurs correspondantes de k_8 déterminées simultanément ont permis de calculer, connaissant la concentration d'éthanol, les constantes d'ordre deux k'_8 portées dans le tableau VIII. Le principe de la méthode utilisée pour cette optimisation est exposé en annexe.

TABLEAU VII

Equilibre de dismutation des valences VI, VII et VIII de l'osmium à différentes alcalinités

Température : 25 °C

$[KOH]$ $M.l^{-1}$	y = 0,5	y = 0,75	K	K optimisé	100 r_{B_8}	100 r_{C_8}	100 r_{D_8}	100 r_{E_8}
0,166	0,130	0,105	0,48	0,52	7,5	77,9	14,2	0,47
0,208	0,155	0,127	0,83	0,76	5,8	76,0	17,4	0,72
0,291	0,190	0,150	1,5	1,40	3,9	71,8	23,0	1,34
0,416	0,23	0,165	2,5	2,16	2,48	65,2	29,8	2,48
0,500	0,24	0,178	3,2	3,09	1,93	61,1	33,6	3,36
0,625	0,26	0,190	4,5	4,36	1,42	55,6	38,2	4,8
0,830	0,28	0,206	6,8	6,88	0,92	48,0	43,8	7,3
1,045	0,30	0,213	9,1	9,54	0,63	41,6	47,8	10,0

Il apparaît que la constante d'équilibre K croît très rapidement avec l'alcalinité, ce qui donne à penser qu'un ou plusieurs équilibres acide-base interviennent dans l'équilibre de dismutation [3].

On peut, en particulier, envisager l'intervention des équilibres de dissociation de l'acide osménique provenant de l'hydratation du tétroxyde. Nous avons déjà signalé que cet acide donne lieu, en milieu alcalin, à quatre équilibres de dissociation successifs:

$$\underset{A}{OsO_6H_4} \overset{K_1}{\rightleftharpoons} \underset{B}{OsO_6H_3^-} + H^+ \overset{K_2}{\rightleftharpoons} \underset{C}{OsO_6H_2^{2-}} + H^+ \overset{K_3}{\rightleftharpoons} \underset{D}{OsO_6H^{3-}} + H^+ \overset{K_4}{\rightleftharpoons} \underset{E}{OsO_6^{4-}} + H^+ \qquad [23]$$

dont les constantes ont les valeurs suivantes à la température ordinaire :

$$K_1 = 6{,}3.10^{-8} \qquad K_2 = 6{,}3.10^{-13} \qquad K_3 = 1{,}1.10^{-14} \qquad K_4 = 2.10^{-15}\ M.l^{-1}$$

A partir de ces résultats, on peut établir la répartition de l'osmium-VIII entre l'acide osménique et ses différentes formes ionisées. Si l'on représente par

r_A, ---, r_E les rapports $\dfrac{[A]}{[Os\text{-}VIII]}$, ---, $\dfrac{[E]}{[Os\text{-}VIII]}$, les symboles A, ---, E représentant les différentes formes en question comme indiqué ci-dessus et $[Os\text{-}VIII]$ la somme de leurs concentrations, on établit sans difficulté :

$$r_A = Qr_E \qquad r_B = Pr_E \qquad r_C = Nr_E$$

$$\text{avec} \quad r_E = (1 + M + N + P + Q)^{-1} \qquad [24]$$

et les expressions :

$$M = K_e/K_4\,[OH^-] = 5{,}0/[OH^-] \qquad P = K_e^3/K_2K_3K_4\,[OH^-]^3 = 0{,}072/[OH^-]^3$$

$$N = K_e^2/K_3K_4\,[OH^-]^2 = 4{,}5/[OH^-]^2 \qquad Q = K_e^4/K_1K_2K_3K_4\,[OH^-]^4 = 1{,}15.10^{-8}/[OH^-]^4$$

K_e étant la constante d'autoprotolyse de l'eau, prise égale à $10^{-14}M^2.l^{-2}$ à 25°C, c'est-à-dire en négligeant l'influence de la force ionique. Aux très petites concentrations de composés osmiques utilisées, de l'ordre de 10^{-3} mole par litre, la concentration $[OH^-]$ est imposée par la teneur en potasse de la solution dès qu'elle devient un tant soit peu notable et l'on peut alors calculer r_A, ---, r_E dont les valeurs sont données dans le tableau VII pour les alcalinités considérées; en fait, r_{A_8} n'est pas mentionné car il est négligeable dès la première concentration de potasse. On remarque en particulier que r_{E_8} et K varient à peu près proportionnellement.

L'osmium aux valences VII et VI est susceptible, de même, de donner naissance à deux autres séries de produits ionisés ou non, de sorte qu'on se trouve en présence de trois séquences d'équilibres liées entre elles,

de plus, par l'équilibre de dismutation qui impose une relation supplémentaire entre les concentrations d'une forme d'osmium-VIII et d'une forme d'osmium-VII d'un côté, de deux formes d'osmium-VII de l'autre ; pour le reste, le choix de ces différentes formes est arbitraire pourvu simplement que l'équation stoechiométrique que l'on écrit entre elles soit complétée par le nombre d'ions H^+, d'ions OH^- ou des molécules d'eau necessaire. Compte tenu de la remarque faite sur le parallélisme de r_E et de K, on est conduit à choisir, pour représenter l'osmium-VIII, sa forme totalement ionisée E de sorte que si F_6 et F_7 sont deux formes spécifiées d'osmium-VI et VII respectivement, l'équilibre de dismutation peut être caractérisé par une constante "vraie" telle que :

$$K_A = \frac{F_7^2}{E.F_6} \qquad [25]$$

en admettant que l'équilibre considéré n'implique pas l'intervention formelle de H^+ ou de OH^-. Si l'on définit alors un rapport $r_6 = F_6 / [Os.VI]$ et un rapport homologue r_7 , la constante apparente de dismutation K s'écrit :

$$K = r_E . \frac{r_6}{r_7^2} . K_A \qquad [26]$$

Avec la condition adoptée concernant l'absence formelle de H^+ ou de OH^- dans l'équilibre choisi pour représenter la dismutation, la constante"vraie" K_A ne dépend pas de l'alcalinité et, d'après le tableau VII il en est de même, approximativement, du rapport K/r_E . Il en résulte que le rapport r_6/r_7 est également indépendant de l'alcalinité. On remarquera que l'intervention des ions H^+ ou OH^- dans l'expression de K_A impliquerait, en raison de la relation linéaire entre K et r_E , une influence exactement compensatrice de ces ions sur le rapport r_6/r^2_7 . Une telle compensation s'exerçant sur des phénomènes très différents paraît peu probable.

On sait que l'osmium-VI est présent, en milieu alcalin, sous forme d'osmiate dérivant de l'acide osmique OsO_6H_6 que l'on considère généralement comme diacide. Compte tenu de la valeur 3.10^{-10} $M.l^{-1}$ proposée

pour la deuxième constante de dissociation de cet acide (1) on peut admettre que dans les conditions d'alcalinité où l'on opère (pH > 12) la totalité de l'osmium-VI est sous la forme du dianion $OsO_6H_4^{2-}$. Le choix de cette forme pour représenter l'osmium-VI conduit finalement, en raison de la condition imposée à K_A , à représenter l'osmium-VII par l'ion $OsO_6H_2^{3-}$ et définit donc K_A comme la constante d'un équilibre tel que :

$$OsO_6^{4-} + OsO_6H_4^{2-} \rightleftharpoons 2\ OsO_6H_2^{3-} \qquad [27]$$

On aboutit à la conclusion que si l'osmium-VI est en totalité sous la forme $OsO_6H_4^{2-}$ ($r_6 \neq 1$), r_7 est sensiblement constant, ce qui ne peut se concevoir que si tout l'osmium-VII, dans les solutions étudiées, est sous la forme $OsO_6H_2^{3-}$. Toute autre hypothèse sur la forme réelle de l'osmium-VI complètement ionisé se répercuterait sur celle de l'osmium-VII qui s'en déduit. Incidemment on calcule, dans ces conditions, pour l'équilibre [27] :

$$K_A \sim K/r_E \sim 90$$

Les conclusions précédentes ne peuvent cependant être aussi catégoriques car on a négligé l'influence de la force ionique sur la constante "vraie" K_A qui n'est pas thermodynamiquement rigoureuse du fait qu'elle est exprimée en termes de concentrations.

La seconde raison, d'origine expérimentale, est que la proportionnalité entre K et r_E ne peut être affirmée qu'en première approximation, en particulier parce que de légères erreurs sur la détermination de y se répercutent fortement sur les valeurs de K , surtout en milieu très alcalin.

L'influence de l'alcalinité sur la constante de vitesse de réduction de l'osmium-VIII par l'éthanol est illustrée par le tableau VIII.

TABLEAU VIII

Variation de la constante de vitesse de réduction avec l'alcalinité
Température : 25°C

$[KOH]$ M.l^{-1}	0,021*	0,166	0,208	0,291	0,416	0,500	0,536	0,625	0,830	1,045
k'_8 M^{-1}.l.mn^{-1}	2,0	4,0	4,5	5,8	7,4	8,4	9,0	10,5	15,2	19,5

* expérience réalisée en présence de KCl 0,16 M.l^{-1}

Mis à part un écart modéré, mais probablement significatif à très faible alcalinité, la constante k_8' est, à peu de chose près, proportionnelle à la concentration des ions hydroxyle.

Nous avons vu que l'alcalinité étant fixée, la vitesse obéit à l'équation :

$$v = k_8' [C_2H_5OH] [Os\text{-}VIII]$$

dans laquelle [Os-VIII] représente la concentration d'osmium-VIII effectivement présent sous ses différents degrés d'ionisation, dont la valeur est affectée par l'équilibre de dismutation. Si l'une seulement de ces formes, soit F , est capable d'oxyder l'éthanol, la vitesse pourrait s'exprimer en fonction de la proportion r_F de cette espèce dans le mélange :

$$v = k_8'' r_F [C_2H_5OH] [Os\text{-}VIII]$$

L'ordre par rapport aux ions hydroxyle ne ferait donc que traduire l'influence de l'alcalinité sur la répartition de Os-VIII entre ses différentes formes.

L'existence d'une relation linéaire entre k_8' et r_E , mise en évidence sur la figure 17 conduirait donc, selon cette hypothèse, à attribuer un pouvoir d'oxydation préférentiel à l'anion OsO_6^{4-}, l'ordonnée à l'origine non nulle pouvant s'expliquer par l'intervention d'un mécanisme parallèle indépendant de l'alcalinité.

Il semble en fait plus naturel de penser que l'acte essentiel de la réaction impliquant l'un des atomes d'oxygène non engagé dans un des groupes hydroxyle de l'acide osménique, la vitesse de réaction est indifférente à la nature précise de l'osmium-VIII avec lequel l'alcool réagit. Le rôle de l'ion hydroxyle serait alors vraisemblablement d'aider à l'arrachement de l'un des hydrogènes fixés au carbone porteur d'un groupe hydroxyle de l'alcool, si on admet que le produit formé dans l'étape cinétique du schéma réactionnel est l'acétaldéhyde qui est ensuite rapidement transformé en produits d'oxydation ultérieure. Notons à ce sujet que la réduction de l'osmium-VIII par des quantités molaires d'acétaldéhyde du même ordre de grandeur est, en solution alcaline, pratiquement instantanée à l'échelle des temps utilisée dans la méthode ampérométrique. L'hypothèse de la formation intermédiaire d'un tel produit au cours de l'oxydation de l'éthanol est donc cinétiquement acceptable. Il n'est évidemment pas possible de préciser si

l'ion hydroxyle intervient directement dans l'étape lente proprement dite ou dans un équilibre rapide préalable tel que celui qui fournirait l'ion éthoxyde. Dans les deux cas, schématisés ci-dessous, la forme cinétique serait la même :

Il n'est pas possible non plus de déceler l'intervention éventuelle d'intermédiaires réactionnels, esters osmiques ou autres, qui resteraient en très faible concentration. Le champ des hypothèses reste donc encore trop ouvert pour qu'on puisse valablement proposer une image précise du mécanisme de réaction.

Les résultats de cette étude cinétique, dégagés de l'influence de la dismutation, se comparent sans contradiction avec ceux que KRISHNA et SINGH (12) ont obtenus dans l'oxydation catalytique des alcools par le ferricyanure en présence d'osmiate. Ces auteurs, sur la base de l'ordre zéro relatif au ferricyanure proposent un schéma en deux étapes dans lequel la réduction du tétroxyde serait limitative. Il est donc normal d'observer, dans ce système, une influence des concentrations en éthanol et en ions hydroxyle analogue à celle que nous avons mise en évidence dans l'oxydation stoechiométrique par l'osmium-VIII. La comparaison quantitative des résultats relatifs à un milieu 0,02 molaire en base alcaline montre par ailleurs que les valeurs de la constante k'_8 déduites de l'une et l'autre étude, ne diffèrent pas de façon significative; le facteur 2 qui apparaît en faveur du système catalytique ($k'_8 = 4\ M^{-1}.l.mn^{-1}$ au lieu de $2\ M^{-1}.l.mn^{-1}$) résulte vraisemblablement de l'écart de 10°C existant entre les températures expérimentales.

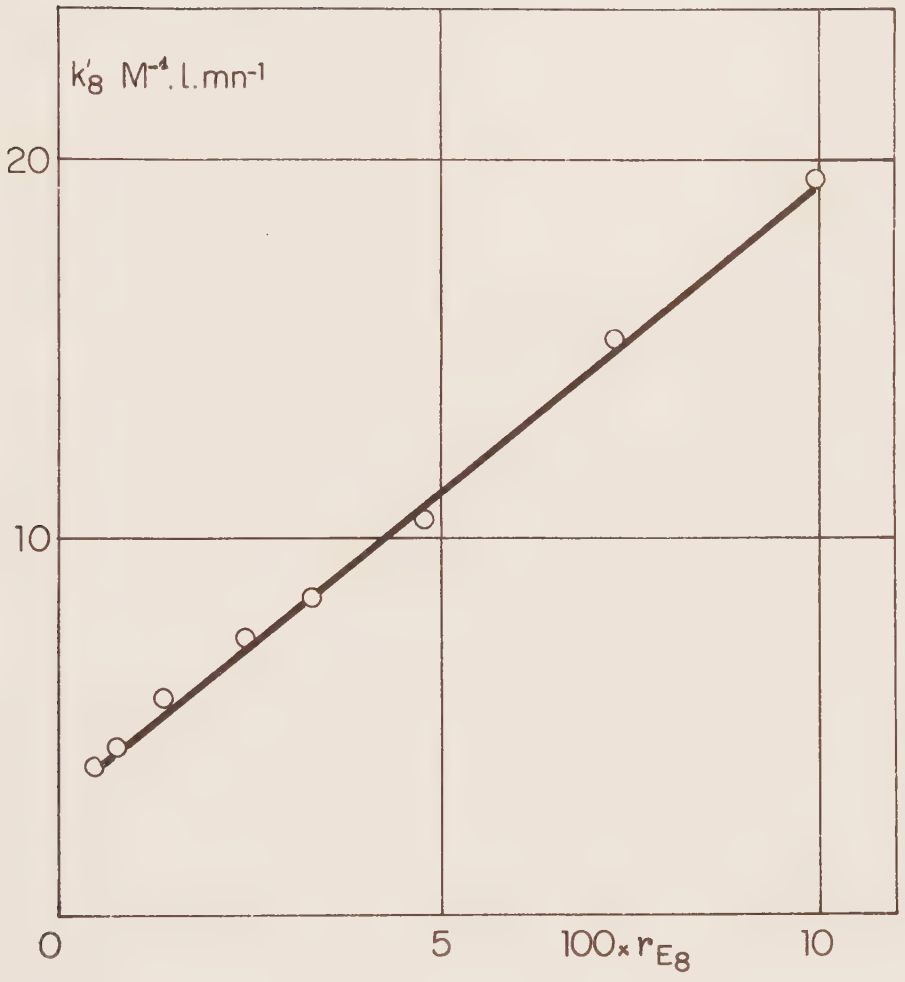


Fig.17.

L'étude de la réduction stoechiométrique de l'osmium-VIII par l'éthanol permet finalement d'évaluer l'importance cinétique de cette étape dans le processus catalytique global qui s'établit en présence d'oxygène. Dans ce but nous avons calculé, pour différentes alcalinités, en utilisant les résultats des tableaux I et VIII, les vitesses de formation du produit correspondant à l'un et l'autre cas (tableau IX).

TABLEAU IX

$[KOH]$ en $M.l^{-1}$		0,1	0,2	0,3	0,6
10^3 x vitesse en $M.l^{-1}.mn^{-1}$	stoechiométrique T = 25 °C	3,5	4,6	6	10
	catalytique T = 68 °C	1,04	0,71	0,43	0,275

$[C_2H_5OH]$ = 0,32 $M.l^{-1}$ $[OsO_4K_2]$ = $8,65.10^{-3}$ $M.l^{-1}$

Il apparaît ainsi nettement que l'oxydation stoechiométrique de l'éthanol par l'osmium-VIII procède plus rapidement que l'oxydation catalytique, l'écart observé, croissant avec l'alcalinité, ne pouvant qu'être accentué par la correction de température que l'on devrait effectuer en toute rigueur pour tenir compte de la différence de 34°C existant entre les deux séries de mesures. Le caractère limitatif des phénomènes de réoxydation de l'osmiate se trouve ainsi confirmé, au moins pour les alcalinités supérieures à 0,1 $M.l^{-1}$.

D E U X I E M E P A R T I E

OXYDATION DU CYCLOHEXENE

La réaction stoechiométrique entre les oléfines et le tétroxyde d'osmium qui conduit à la formation de diols en deux étapes étant bien connue, on pouvait envisager l'utilisation de l'osmium comme catalyseur d'oxydation de cette famille de réactifs par l'oxygène moléculaire.

Les essais effectués avec l'alcool allylique, l'isopropénylbenzène ou le cyclohexène ont démontré l'efficacité des solutions alcalines de tétroxyde pour l'oxydation catalytique de ces oléfines, la valeur du rapport molaire entre l'oxygène consommé et le réactif mis en oeuvre indiquant d'ailleurs que l'on dépasse le stade du diol attendu. Ce rapport atteint en effet une valeur voisine de trois pour l'alcool allylique et de deux pour l'isopropénylbenzène, suggérant ainsi la formation d'acide cétomalonique ou d'acétophénone, produits qui, toutefois, n'ont pas été identifiés car le système catalytique a été plus particulièrement étudié dans le cas du cyclohexène.

Cette oléfine n'étant pas soluble dans la phase aqueuse alcaline contenant le catalyseur, le système réactionnel est nécessairement hétérogène. L'oléfine ne pouvant être mise en oeuvre à de fortes concentrations, pour des raisons qui seront évoquées dans la discussion, un solvant organique chimiquement inerte doit être utilisé.

Les expériences sont donc réalisées en assurant un contact efficace entre deux phases liquides et l'oxygène gazeux.

1 - DESCRIPTION D'UNE EXPERIENCE

Le système réactionnel sera, par exemple, constitué par 25 à 50 cm^3 de décaline contenant 0,1 à 0,5 $M.l^{-1}$ de cyclohexène et 50 cm^3 d'une phase aqueuse 0,0543 molaire en osmiate de potassium. Agité énergiquement à 58°C ce système absorbe de l'oxygène. La mesure simultanée du pH et de la quantité d'oxygène absorbé (figure 18, courbe 1) indique une diminution d'alcalinité en fonction de l'avancement de la réaction et fait ainsi apparaître la formation de produits acides. L'absorption d'oxygène s'arrête, comme dans le cas de l'éthanol, lorsque le pH devient inférieur à 8,5. Après décantation on observe une coloration rouge intense de la phase organique.

L'introduction de potasse dans la phase aqueuse, en relevant le niveau du pH, régénère l'activité du système.

Dans un milieu présentant une alcalinité initiale suffisante la réaction peut donc se poursuivre jusqu'à l'épuisement du réactif organique, la chute de vitesse observée alors coïncidant avec l'oxydation au moins partielle de l'osmium-VI en tétroxyde décelable par son odeur.

Les courbes d'absorption d'oxygène correspondant aux deux cas expérimentaux envisagés ci-dessus ont été tracées sur la figure 19. La comparaison des vitesse initiales d'absorption met nettement en évidence l'influence défavorable d'une augmentation de pH de 2,5 unités sur la rapidité de l'oxydation. Ce phénomène est à rapprocher de l'inhibition alcaline observée dans le cas de l'éthanol. L'accélération de la réaction avant son arrêt définitif, observée sur la deuxième courbe, peut être attribuée en partie, à une régression de cette inhibition consécutive à la neutralisation du milieu par les produits acides formés.

Dans l'expérience précédente le rapport de l'oxygène absorbé au cyclohexène mis en oeuvre est voisin de 3. Les essais préliminaires indiquent toutefois que le degré d'oxydation de l'oléfine, mesuré grossièrement

par ce rapport, est d'autant plus élevé que l'alcalinité est plus forte. Afin d'éviter, autant que possible, les réactions secondaires, nous avons donc étudié le système dans un domaine de pH peu élevé, voisin de 11.

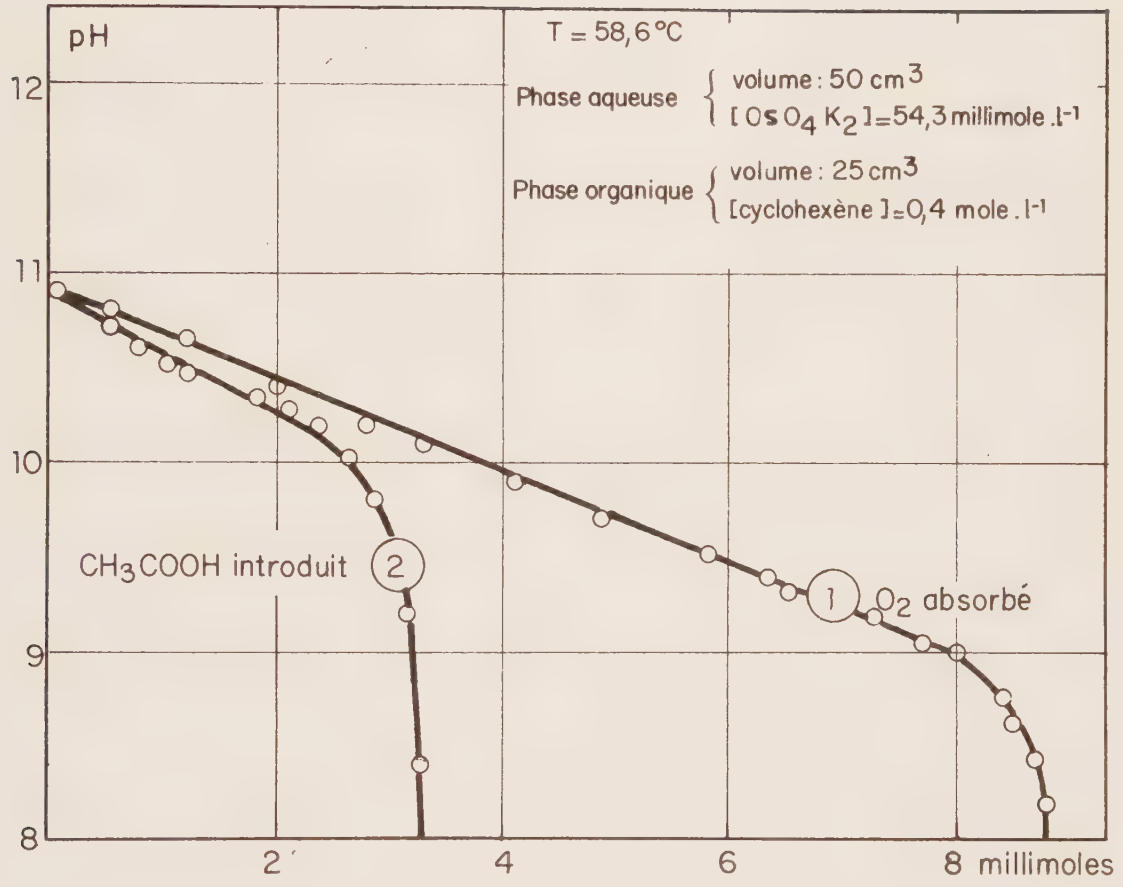

pH
T = 58,6 °C
Phase aqueuse
volume : 50 cm3
[O$O4 K2]=54,3 millimole .l-1
Phase organique
volume : 25 cm3
[cyclohexène]=0,4 mole . l-1
12
11
10
9
8
CH3COOH introduit
2
1
O2 absorbé
2
4
6
8 millimoles

FIGURE 18

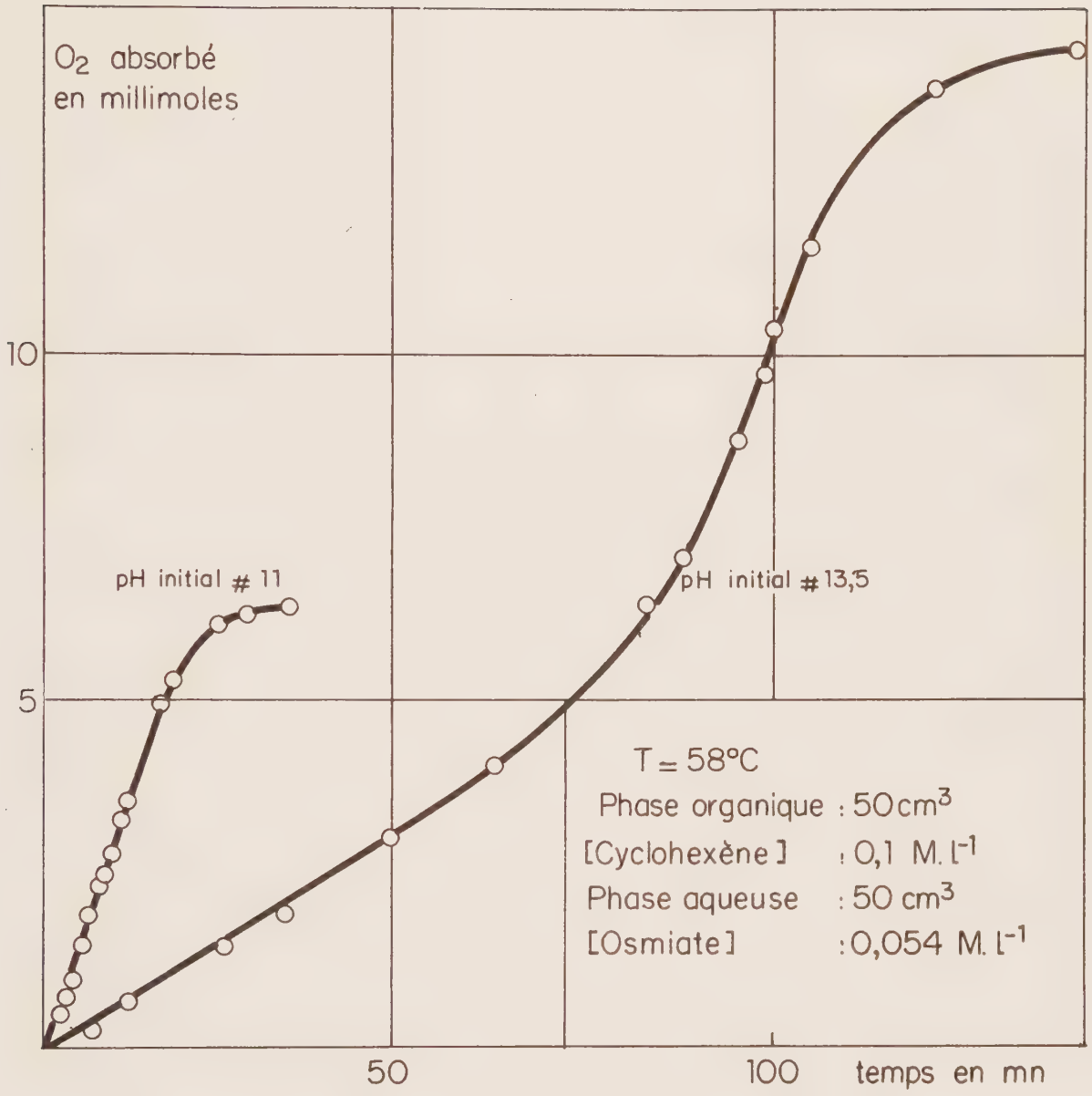

O_2 absorbé
en millimoles
10
5
pH initial # 11
pH initial # 13,5
T = 58°C
Phase organique : 50 cm³
[Cyclohexène] : 0,1 M. l⁻¹
Phase aqueuse : 50 cm³
[Osmiate] : 0,054 M. l⁻¹
50
100
temps en mn

Fig. 19.

2 - IDENTIFICATION DU PRODUIT D'OXYDATION

Cette identification nécessite la mise en oeuvre de quantités substantielles de réactif. L'utilisation de concentrations élevées de cyclohexène étant exclue en raison du freinage important de la vitesse de réaction qui en résulte, nous avons dû réaliser l'oxydation de cette oléfine par fractions successives de 1 cm^3 introduites dans un milieu constitué par 25 cm^3 de décaline et 50 cm^3 d'une solution aqueuse 0,15 molaire en osmiate de potassium. La température est fixée à 59°C et le pH de la phase aqueuse est maintenu constant à l'aide d'une solution concentrée de potasse dont l'introduction est asservie aux indications d'un pH-mètre. Dans ces conditions, l'oxydation de 1 cm^3 d'oléfine, contrôlée par l'absorption d'oxygène, dure environ 50 minutes. La quantité totale d'oxygène nécessaire pour oxyder 7,1 g (0,087 mole) de cyclohexène est de 0,196 mole. Le rapport molaire de l'oxygène absorbé au cyclohexène mis en oeuvre est donc voisin du rapport de stoechiométrie correspondant à la formation d'acide adipique. Le léger excès de la valeur expérimentale [2,25] sur la valeur théorique [2] s'explique probablement par une dégradation plus poussée du produit principal.

Le dosage potentiométrique de la phase aqueuse par l'acide sulfurique N/5 confirme effectivement la présence de fonctions acides faibles dont le pK est voisin de 5. Sur la base de ce dosage le rendement en acide adipique serait de 92 %.

L'identification de cet acide a été complétée de la manière suivante :

Par une extraction continue, à l'éther, de la phase aqueuse préalablement acidifiée, on isole 9,2 g de produit cristallisé dont le point de fusion est de 151°C (acide adipique 151-153°C). Le dosage potentiométrique des fonctions acides de ce produit donne $1,31.10^{-2}$ équivalent par gramme alors que la valeur théorique pour l'acide adipique est $1,37.10^{-2}$ éq./g. Le rendement en acide adipique effectivement isolé est donc de 73 %.

3 - CARACTERISTIQUES CINETIQUES DE LA REACTION

Dans cette étude le réactif indicateur de vitesse est naturellement l'oxygène en raison de la facilité des mesures d'absorption de ce gaz à pression constante.

Pour éliminer l'influence du pH, laquelle est apparue rapidement dans les essais préliminaires, ce paramètre est maintenu constant à l'aide du dispositif décrit dans la partie expérimentale. Les courbes obtenues dans ces conditions comportent deux points d'inflexion et présentent l'aspect de la figure 20 : après une diminution sensible de la vitesse au début de l'expérience la réaction accélère puis se trouve de nouveau freinée, par l'épuisement du réactif vraisemblablement.

L'influence de la concentration en cyclohexène apparaît à l'examen des courbes de la figure 21, relatives à deux expériences différentes pour lesquelles les teneurs de la phase organique en oléfine sont 0,4 et 2 moles par litre. Confondues au voisinage de l'origine ces courbes s'écartent ensuite notablement l'une de l'autre. Contrairement à ce que l'on pourrait attendre c'est la courbe correspondant à la concentration la plus forte qui croît le plus lentement, mettant ainsi en évidence l'influence défavorable du paramètre étudié sur la vitesse courante.

L'indifférence de la réaction, à son début, à la teneur en oléfine, concrétisée sur la figure 21 par la superposition initiale des deux courbes, est confirmée, au-delà de 0,4 $M.l^{-1}$ par les résultats du tableau X qui montrent la diminution rapide de l'incrément de vitesse relatif à une même variation de concentration lorsque celle-ci croît de 0 à 1,7 $M.l^{-1}$.

TABLEAU X

T # 58°C - Phase aqueuse : 50 cm^3 - $[OsO_4K_2]$ = 54,2 millimole.l^{-1}

Volume phase organique cm^3	[Cyclohexène] mole.l^{-1}	Vitesse initiale millimole.mn^{-1}	$\frac{\Delta v_i}{\Delta C}$ mn^{-1}
50	0,02	0,14	7
50	0,1	0,314	2,18
50	0,2	0,373	0,59
25	0,4	0,373	0
28	1,07	0,365	0
30	1,71	0,53	0,26

Les courbes d'absorption d'oxygène présentent une partie médiane sensiblement linéaire, particulièrement apparente pour les pH assez élevés, voisins de 11 (figure 21). L'influence de la pression d'oxygène a été examinée sur une seule expérience, dans cette région d'avancement moyen où la vitesse est donc, par ailleurs, peu affectée par l'évolution des réactifs et des produits en phase liquide. La figure 22 montre que la réaction est sensible à ce paramètre puisque la vitesse d'absorption varie linéairement avec la pression partielle d'oxygène entre 0 et 1,3 at.

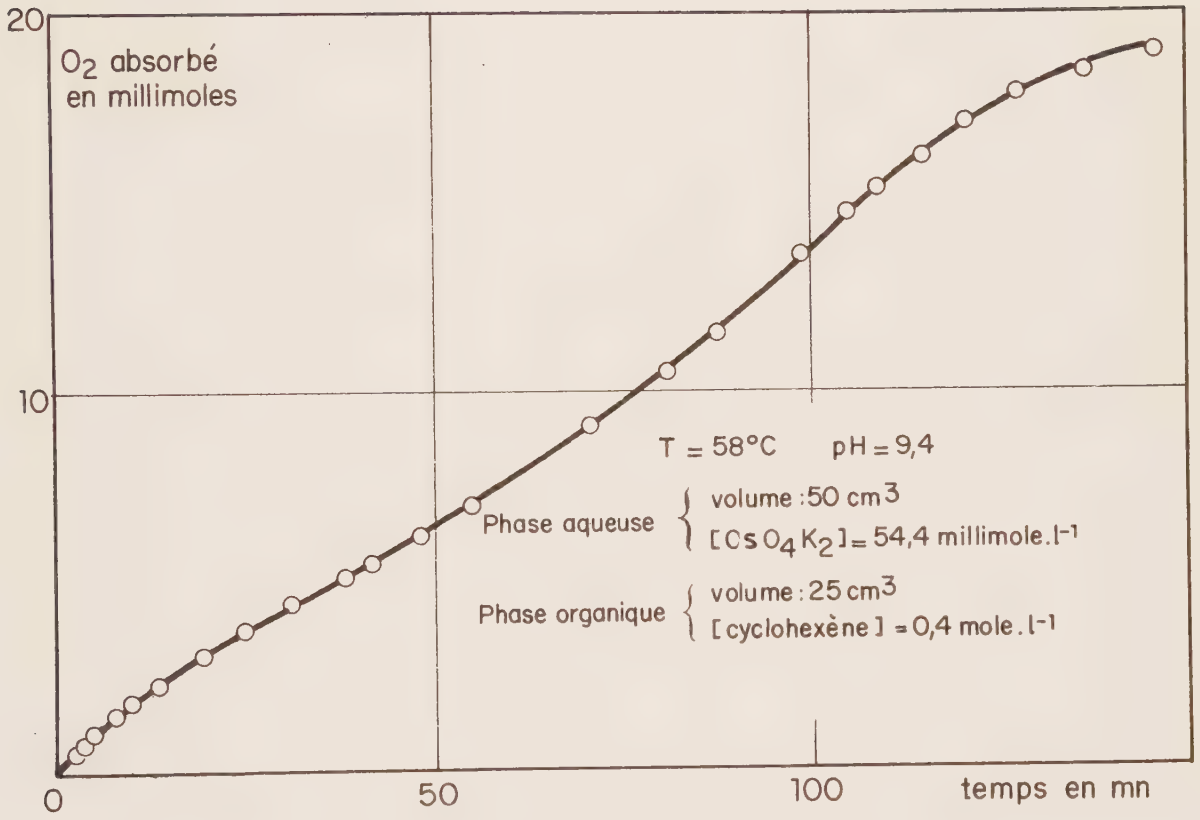

20
10
0
50
100
temps en mn
O_2 absorbé
en millimoles
T = 58°C pH = 9,4
Phase aqueuse
volume : 50 cm3
[CsO_4K_2] = 54,4 millimole.l-1
Phase organique
volume : 25 cm3
[cyclohexène] = 0,4 mole.l-1

FIGURE 20

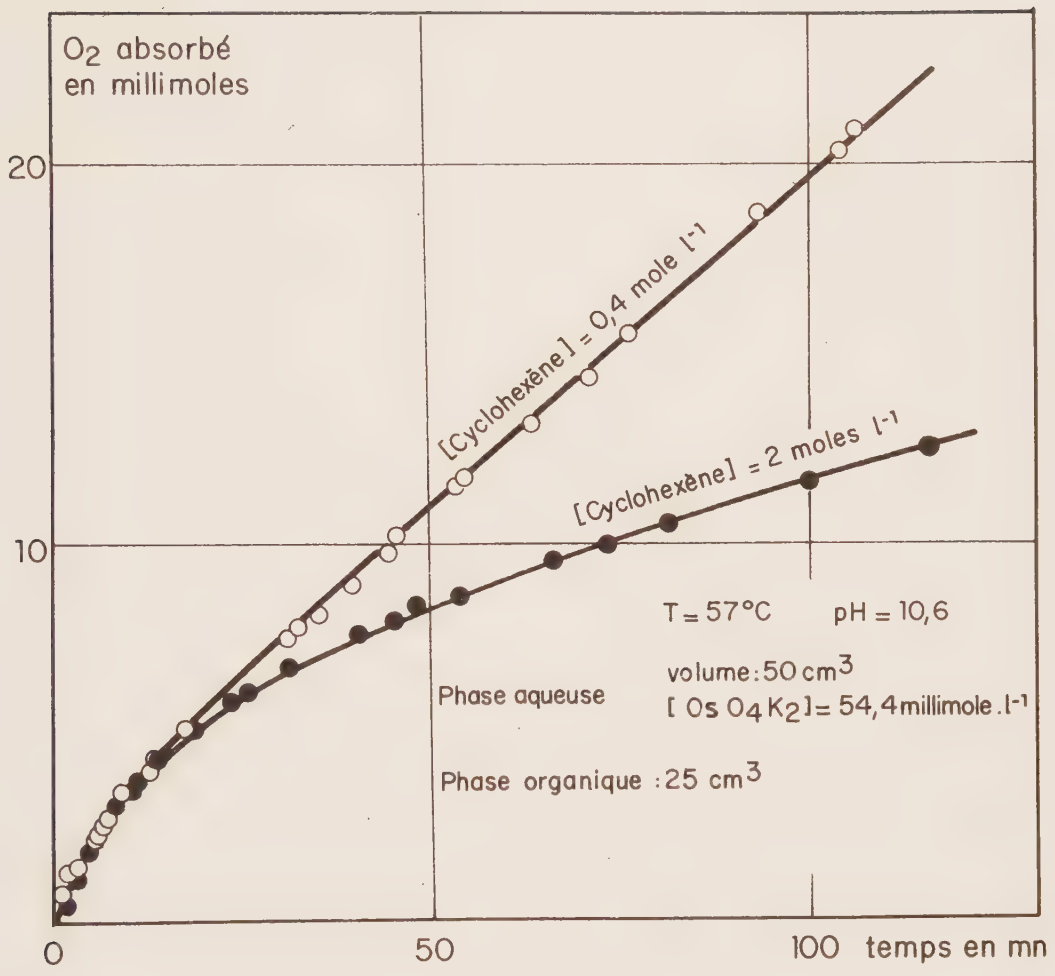

O_2 absorbé
en millimoles
20
10
0
50
100 temps en mn
[Cyclohexène] = 0,4 mole l^{-1}
[Cyclohexène] = 2 moles l^{-1}
T = 57°C pH = 10,6
Phase aqueuse
volume : 50 cm^3
[$Os O_4 K_2$] = 54,4 millimole . l^{-1}
Phase organique : 25 cm^3

FIGURE 21

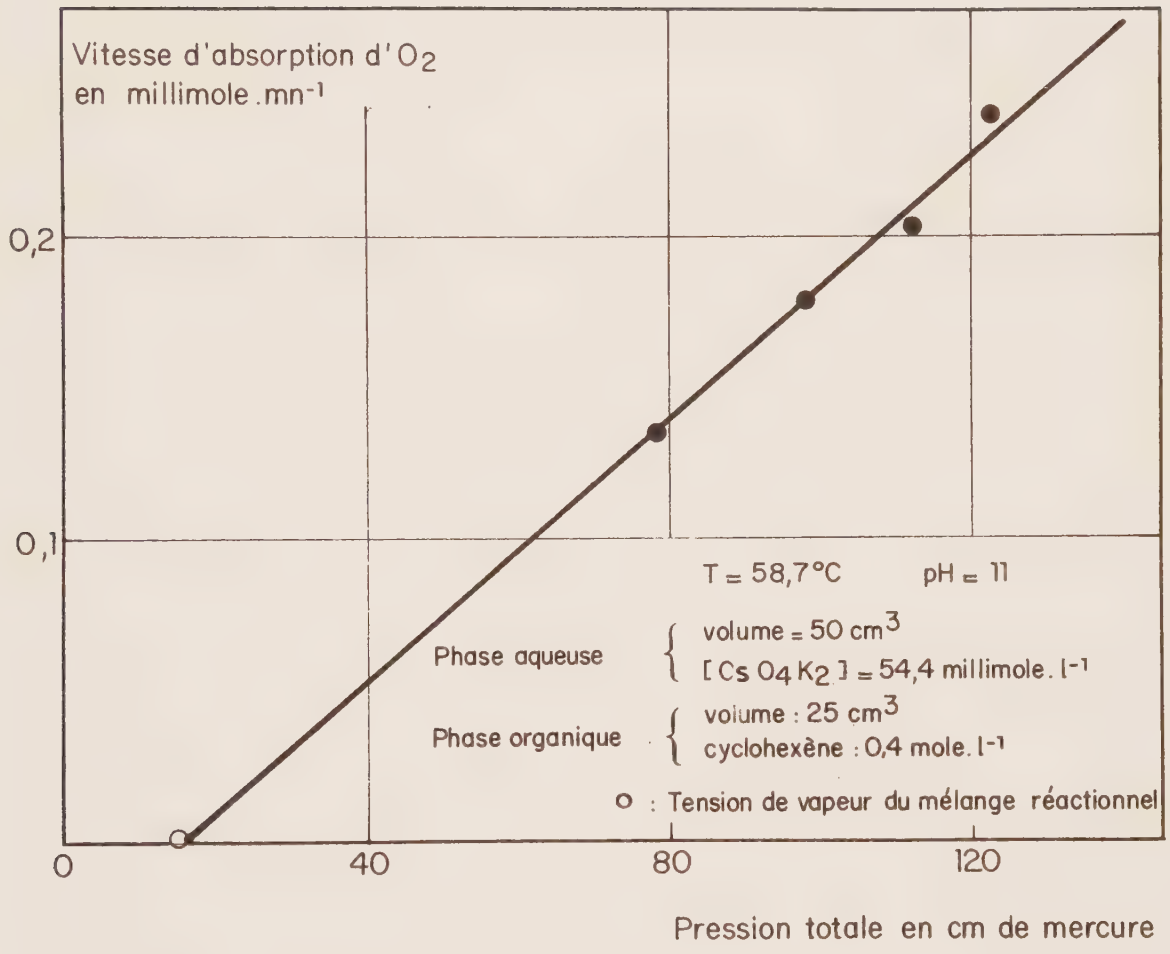

Vitesse d'absorption d'O_2
en millimole.mn^{-1}
0,2
0,1
T = 58,7°C
pH = 11
Phase aqueuse
volume = 50 cm^3
[Cs O4 K2] = 54,4 millimole. l^{-1}
Phase organique
volume : 25 cm^3
cyclohexène : 0,4 mole. l^{-1}
o : Tension de vapeur du mélange réactionnel
0
40
80
120
Pression totale en cm de mercure

FIGURE 22.

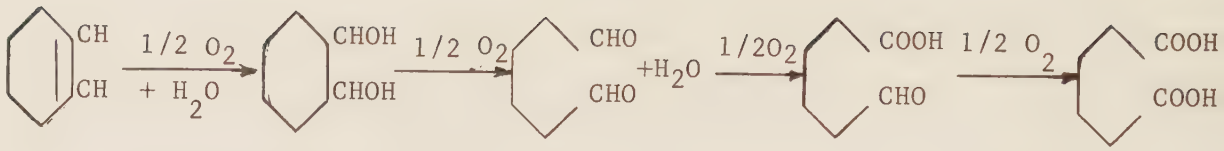
4 - DISCUSSION DES RESULTATS

L'interprétation des résultats repose, comme dans le cas de l'éthanol, sur l'hypothèse d'un processus cyclique au cours duquel l'osmium est alternativement réduit et oxydé.

Il est probable que l'attaque initiale de l'oléfine par l'osmium-VIII aboutit à la formation d'un ester osmique d'un type analogue à ceux qui ont été isolés par CRIEGEE. En milieu alcalin cet ester osmique libère, par hydrolyse, un diol et de l'osmium au degré d'oxydation VI, ce dernier régénérant l'osmium-VIII en présence d'oxygène.

L'évolution spontanée des solutions réactionnelles vers les pH acides et l'isolement de l'acide adipique montrent toutefois que le diol n'est qu'un produit intermédiaire susceptible de subir lui-même l'attaque oxydante du catalyseur. Bien qu'il n'ait pas été isolé dans les conditions où nous avons opéré, certains indices confirment sa présence, en faible concentration, dans le milieu réactionnel. Nous avons, par exemple, signalé l'apparition d'une coloration rouge dans la phase organique, lorsqu'on laisse le système évoluer, sans réajustement du pH, jusqu'à l'arrêt de la réaction. Cette coloration peut être attribuée au tétraester formé par condensation d'une mole d'osmiate et de deux moles de cyclohexanediol, la forme neutre de tels esters étant, on le sait, soluble en milieu organique (8c). On vérifie d'ailleurs aisément qu'une coloration qualitativement comparable apparaît dans un solvant organique agité en présence d'une solution aqueuse d'osmiate et de cyclohexanediol commercial préalablement acidifiée.

La mesure simultanée des quantités molaires d'oxygène absorbé et de potasse introduite pour maintenir le pH constant permet de déceler l'accumulation de produits intermédiaires dans le milieu en cours de réaction. En effet, stoechiométriquement, la séquence de réactions conduisant du cyclohexène à l'acide adipique est vraisemblablement la suivante :



Dans l'hypothèse où l'acide adipique se formerait avec une sélectivité de 100 % durant tout le cours de la réaction on devrait observer un rapport molaire constamment égal à un entre l'oxygène consommé et la potasse introduite laquelle équivaut pratiquement aux fonctions acides apparues. Dans le diagramme de la fig. 23 les points expérimentaux se répartiraient alors sur la bissectrice On constate en réalité que ces points sont situés au dessus de la droite théorique. Une partie de l'oxygène se trouve donc vraisemblablement engagée dans un o plusieurs des produits intermédiaires de la séquence précédente. Si l'on généralise la différence de réactivité mise qualitativement en évidence entre l'éthanol et l'acétaldéhyde on peut supposer que la majeure partie de ces produits est constituée par le cyclohexanediol. Il serait toutefois aberrant d'interpréter les résultats représentés sur la fig. 23, en se basant sur une sélectivité globale de 100 % en diol et acide adipique car le bilan molaire ferait apparaître un excès de produits par rapport au réactif organique. Il faudrait en fait tenir compte des réactions secondaires de dégradation oxydante qui en multipliant rapidement le nombre de fonctions acides, perturbent fortement la relation quantitative entre la potasse utilisée et le cyclohexène consommé sans pour autant, affecter outre mesure la sélectivité en produit principal. On remarquera, à l'examen de la fig. 23 que l'accumulation des produits intermédiaires s'effectue principalement au début de la réaction et que l'on atteint rapidement une concentration stationnaire puisque la courbe devient sensiblement parallèle à la bissectrice. Cette accumulation de produits intermédiaires non acides est par ailleurs sensible au pH qui exerce apparemment une influence différente sur les étapes successives de l'oxydation du cyclohexène. On vérifie en effet sur la fig. 18 que l'évolution du pH corrélative à l'absorption d'oxygène s'écarte notablement aux faibles alcalinités de la courbe de neutralisation, par l'acide acétique, d'une solution d'osmiate de même concentration, alors qu'elle devrait en être très voisine si l'oxygène consommé correspondait stoechiométriquement à de l'acide adipique.

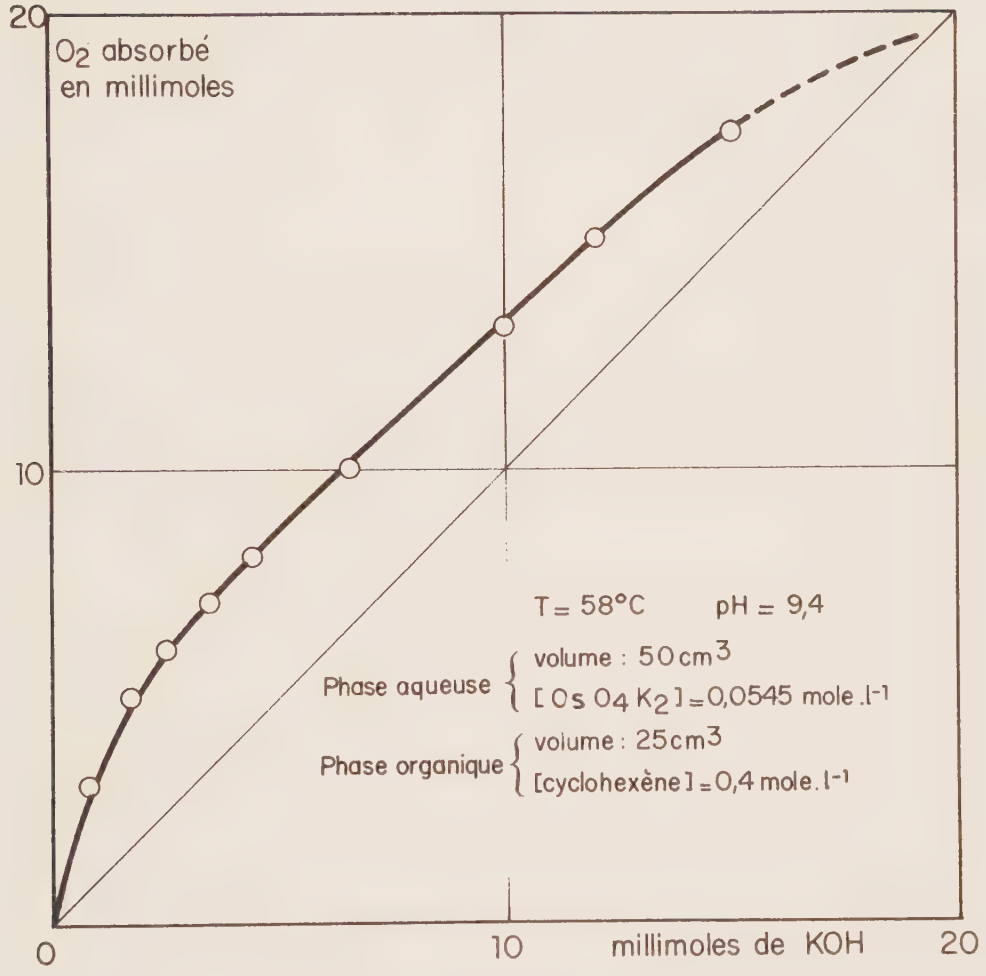

20
O_2 absorbé
en millimoles
10
T = 58°C pH = 9,4
Phase aqueuse
volume : 50 cm3
[Os O4 K2] = 0,0545 mole.l-1
Phase organique
volume : 25 cm3
[cyclohexène] = 0,4 mole.l-1
0
10
millimoles de KOH
20

FIGURE 23.

La cinétique, en ce qui concerne l'influence positive de la pression d'oxygène, l'effet défavorable de l'alcalinité et l'indifférence initale à la concentration du réactif organique est très comparable à celle qui a été observée dans l'oxydation de l'éthanol; on peut donc l'interpréter de façon analogue par la prépondérance qu'exerce la réoxydation de l'osmium VI dans le déroulement cinétique du phénomène global.

L'effet anormal de la teneur en oléfine sur la cinétique courante constitue toutefois une particularité par rapport au cas précédent. Il semble raisonnable de supposer que le freinage observé n'est pas imputable à l'oléfine elle-même mais plutôt à l'un des produits qui en sont issus dans la phase initiale de la réaction; on est ainsi conduit à envisager un effet inhibiteur du cyclohexanediol.

La validité de cette hypothèse a été démontrée en ajoutant du cyclohexanediol (cis et trans) dans le milieu réactionnel initial. Sur la Fig. 24 on vérifie que l'évolution du système est nettement perturbée par la présence d'une quantité de diol à peu près équivalente à celle du catalyseur, une nouvelle addition, relativement faible, provoquant une cassure nette dans la courbe d'absorption. On observe un effet inhibiteur comparable de ce produit dans l'oxydation de l'éthanol (Tableau XI)

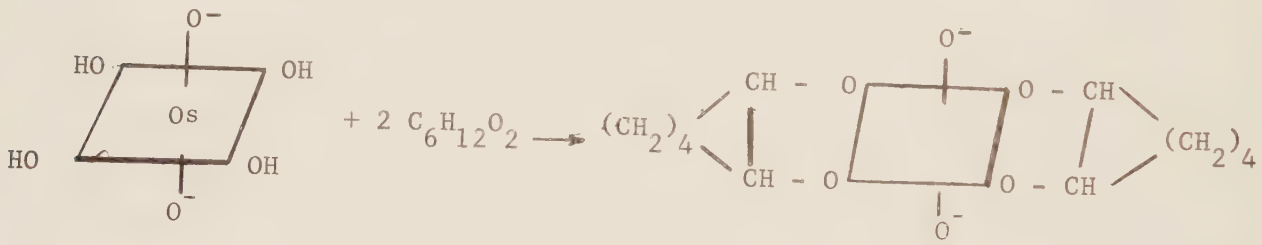
$T = 58,5\ °C$ Volume solution : $75\ cm^3$ $pH = 11,9$

$[C_2H_5OH] = 0,69$ mole. l^{-1} $[OsO_4K_2] = 34,6$ millimole.l^{-1}

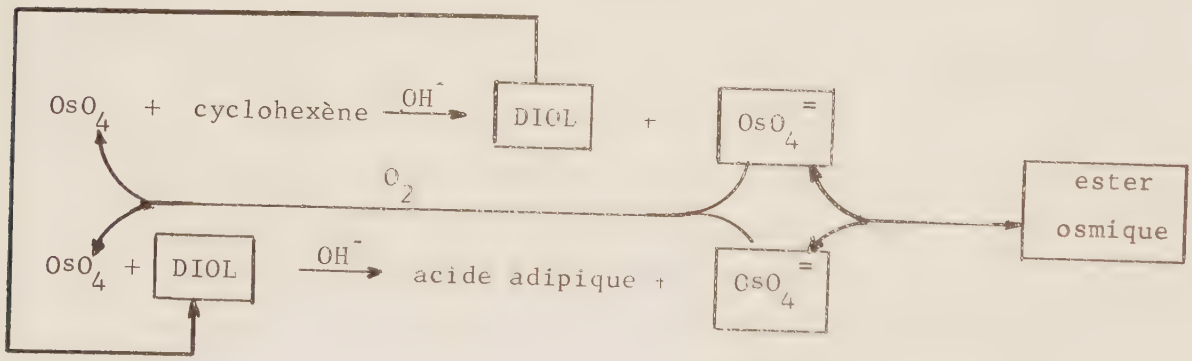
$[\text{Cyclohexanediol}]$ millimole.l^{-1}	0	46,3	128
Vitesse en millimole d'O_2.l^{-1}.mn^{-1}	11,9	4	0,35

TABLEAU XI

Dans l'un et l'autre cas il suffit d'un excès relativement faible de cyclohexanediol par rapport au catalyseur pour arrêter presque totalement la réaction. La perte d'activité résulte donc vraisemblablement d'une réaction de stoechiométrie peu élevée entre le diol et l'osmium. Cette diminution d'activité est toutefois temporaire et s'atténue lorsque l'avancement devient important; on en déduit que la réaction envisagée doit être reversible, l'équilibre étant néanmoins défavorable à la forme active du catalyseur. Il parait légitime d'attribuer l'inhibition à l'estérification de l'osmiate en tétraester osmique dont la présence a été décelée dans la solution réactionnelle de la manière que nous avons déjà mentionnée.



Finalement le système de réactions intervenant dans l'oxydation catalytique du cyclohexène peut donc être représenté par le diagramme suivant :



qui n'est pas à proprement parler un schéma réactionnel en ce sens que chacune des réactions composantes est encore complexe.

Dans les conditions opératoires choisies l'étape limitative pour la vitesse d'ensemble est la réoxydation de l'ion osmiate $OsO_4^{=}$ en tétroxyde OsO_4, d'autant plus lente que l'osmiate est masqué efficacement par formation

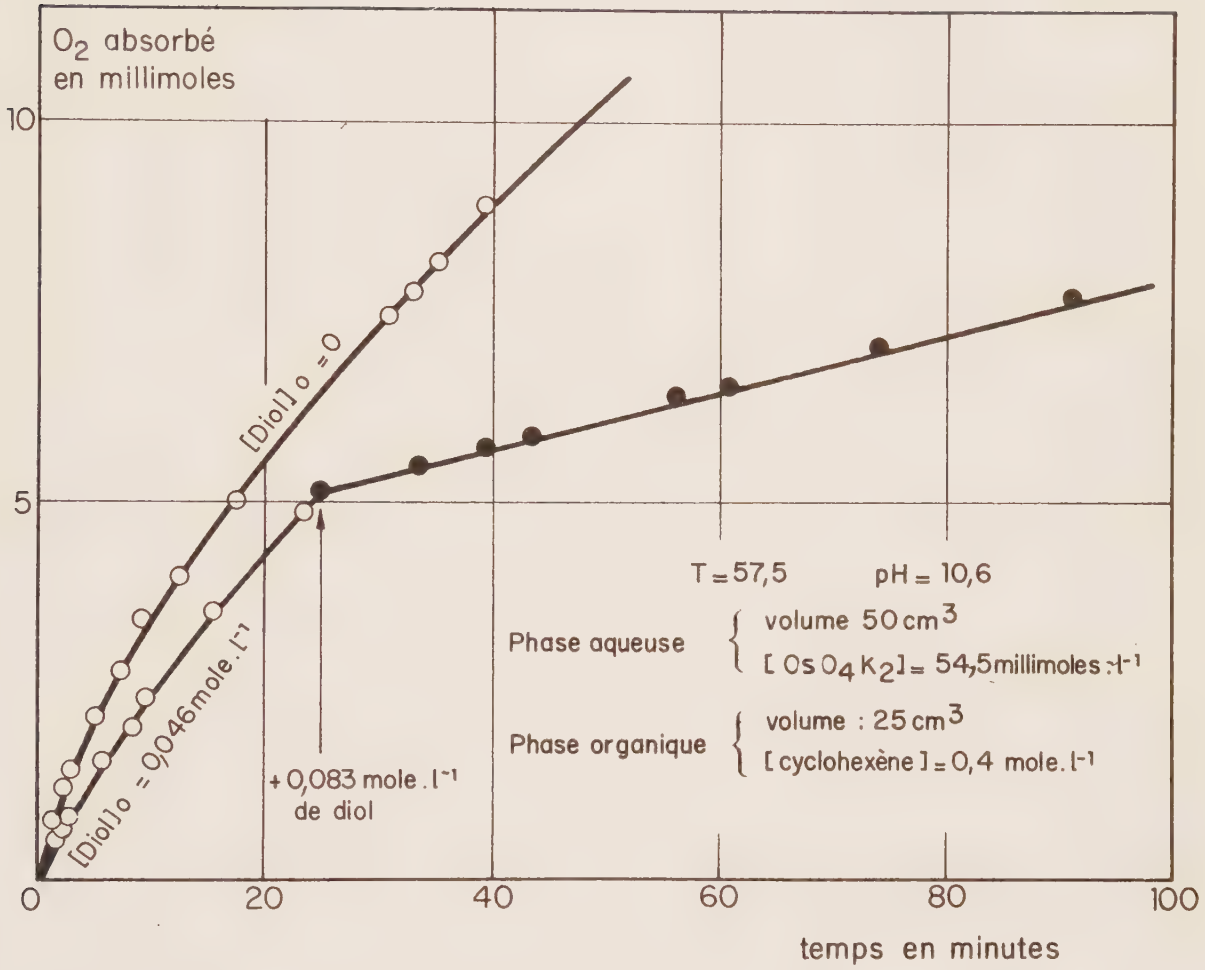

O_2 absorbé
en millimoles
10
5
0
20
40
60
80
100
temps en minutes
[Diol]$_o$ = 0
[Diol]$_o$ = 0,046 mole.l^{-1}
+ 0,083 mole.l^{-1}
de diol
T = 57,5
pH = 10,6
Phase aqueuse
volume 50 cm^3
[OsO_4K_2] = 54,5 millimoles.l^{-1}
Phase organique
volume : 25 cm^3
[cyclohexène] = 0,4 mole.l^{-1}

FIGURE 24

reversible d'esters osmiques du diol, de sorte qu'en régime la concentration de tetroxyde reste faible.

L'allure de la courbe de la fig. 20 traduit essentiellement l'évolution de la concentration du diol. Ce dernier est l'intermédiaire dans le système de réactions consécutives compétitives qui conduit du cyclohexène à l'acide adipique et, comme tel, sa concentration passe par un maximum ; corrélativement, la quantité d'oxydes d'osmium "libres" passe par un minimum et la vitesse aussi, par voie de conséquence, la chute finale étant évidemment attribuable à l'épuisement des réactifs.

Ce schéma entraîne un certain nombre de conséquences pratiques pour la mise en oeuvre et l'utilisation du système catalytique. La concentration maximale en diol, résultant de l'action compétitive de l'oléfine et de ce produit intermédiaire sur le tétroxyde, est théoriquement une fonction croissante de la teneur en cyclohexène mais ne peut guère dépasser le double de la concentration en catalyseur qui se trouve, alors, à peu près entièrement bloqué sous une forme inactive; c'est donc seulement dans la mesure où le produit primaire est soumis lui-même à la réaction d'oxydation que ce système conserve son efficacité et il est par conséquent exclu de l'utiliser pour la préparation de diol. On devra en outre éviter de mettre en oeuvre l'oléfine à des concentrations trop élevées.

On remarque néanmoins que le caractère inhibiteur du diol est lié à l'accumulation de l'osmium à son degré d'oxydation VI, c'est-à-dire, en définitive, à la difficulté de réoxydation de cette forme réduite. Il suffirait donc de diminuer fortement la concentration stationnaire en osmiate, par une activation énergique de sa réoxydation, pour éviter en grande partie l'influence défavorable du diol et augmenter la teneur limite de ce produit compatible avec une vitesse de réaction acceptable.

Dans la mesure où le catalyseur fonctionne selon le processus de réduction-oxydation que nous avons décrit, les conclusions précédentes sont indépendantes du type de réoxydant utilisé.

L'emploi d'un oxydant des osmiates plus efficace que l'oxygène doit donc permettre de préparer les diols avec une sélectivité convenable.

Quelques essais d'oxydation des oléfines par l'osmium en présence d'hypochlorite alcalin étayent ces conclusions et par là même le schéma proposé. Ainsi, dans une expérience décrite plus précisément dans la partie expérimentale, le propène dispersé sous pression dans une solution fraîchement préparée d'hypochlorite de sodium 0,043 molaire en osmiate, est oxydé avec un rendement de 80 % environ par rapport à l'oxydant, en propane diol 1.2 isolé sous forme de méthyl 1. dioxolanne. Il est probable que des sélectivités acceptables pourraient être également obtenues avec d'autres oléfines, à condition toutefois de contrôler assez rigoureusement certains paramètres, tels que la température ou le pH. Ce dernier, en particulier, active vraisemblablement les réactions de dégradation oxydante, comme dans le cas de l'oxygène. On observe par exemple que l'oxydation du butène 1, à la pression atmosphérique, dans une solution d'hypochlorite et d'osmiate fortement alcaline, conduit à l'acide propionique.

Dans le système réactionnel hétérogène constitué par la phase aqueuse catalytique et la phase organique véhiculant l'oléfine, la localisation de la réaction mériterait d'être définie avec précision pour une extrapolation éventuelle des résultats. L'incertitude en ce domaine porte principalement sur l'estérification de l'oléfine par l'osmium VIII car les étapes ultérieures, qui mettent en oeuvre des produits très solubles en phase aqueuse et éventuellement des ions, sont probablement localisées dans ce milieu. On sait par contre que le tetroxyde anhydre peut très bien attaquer la double liaison dans un milieu non polaire. Par ailleurs il est connu qu'une fraction de l'osmium VIII est extractible par les solvants organiques aux pH peu élevés. Il est donc possible que la réaction de formation de l'ester osmique ne soit pas localisées très précisément lorsque les solutions catalytiques sont faiblement alcalines.

Cette étude, bien qu'elle soit en grande partie axée sur le cas particulier du cyclohexène, conduit à des conclusions de caractère général que l'examen des résultats obtenus dans divers autres laboratoires confirment dans l'ensemble.Ainsi la synthèse de l'éthylène glycol au départ d'éthylène en utilisant un système homogène à base d'osmiate (1), se heurte également à l'effet inhibiteur du produit que l'augmentation de la pression d'oxygène atténue quelque peu.

Des rendements en diol excellents sont toutefois obtenus lorsqu'on réalise l'oxydation des oléfines dans une solution alcaline d'osmiate et de ferricyanure (3). On peut attribuer ces résultats à l'efficacité du réoxydant qui agit vraisemblablement, comme les hypochlorites, en déplaçant la position du processus limitatif.

Enfin l'exaltation des réactions de dégradation oxydante apparaît dans les expériences de CAIRNS et ROBERTS, qui en utilisant des solutions d'osmiate tamponnées à pH 12,5 oxydent la plupart des substances soumises à l'essai en acide oxalique et anhydrique carbonique (2).

C O N C L U S I O N

La réactivité du tetroxyde à l'égard d'un certain nombre de fonctions organiques et la facilité de réoxydation des osmiates alcalins confèrent au couple O_sVIII/O_sVI un caractère catalytique aisément exploitable en présence d'un oxydant approprié.

Dans la mesure où ce dernier agit simplement comme agent de régénération du catalyseur la nature des produits est réglée uniquement par la réactivité réciproque de l'osmium VIII et des substances soumises à l'oxydation. La régénération in situ de l'osmium VIII qui confère son caractère catalytique au système réactionnel a toutefois pour conséquence de soumettre les produits primaires à l'action oxydante de cette espèce active et favorise donc éventuellement le développement de réactions consécutives qui entrent en compétition avec le processus initial. Dans le cas des alcools primaires et particulièrement de l'éthanol qui conduit à l'acide acétique, ces réactions secondaires sont peu développées. Elles deviennent par contre importantes avec les oléfines, les diols intermédiaires pouvant subir une rupture de la liaison carbone-carbone commune avec formation de fonctions acides. L'oxydation du cyclohexène en acide adipique, que nous avons étudiée, illustre ce type de réaction. Une dégradation plus poussée des produits peut intervenir également, favorisée par l'alcalinité.

L'aspect cinétique de la réaction catalytique est lié à l'efficacité de l'agent de réoxydation.

Les études relatives à l'oxydation de l'éthanol ou du cyclohexène mettent en évidence le caractère limitatif de la réoxydation de l'osmiate lorsque l'agent utilisé est l'oxygène. Il en résulte, dans le cas des oléfines, des conséquences assez particulières, liées à l'existence d'un équilibre d'estérification de l'osmiate par le diol produit, l'effet global étant, en définitive, une perte d'activité de la solution catalytique. L'utilisation de réoxydant cinétiquement plus efficace que l'oxygène est seule capable d'éviter l'influence inhibitrice de cette estérification lorsqu'on désire préparer les diols. L'emploi de l'oxygène ne peut donc se concevoir que dans la mesure où l'on désire poursuivre l'oxydation jusqu'à un stade plus avancé, c'est-à-dire jusqu'à l'obtention de fonctions acides.

Nous avons ainsi dégagé les caractères généraux du système catalytique employé. Il est bien évident que chacun des caractères ainsi mis en lumière reste lui-même la source d'expérimentations plus approfondies visant à préciser quantitativement les phénomènes ou à élucider les mécanismes.

L'étude de l'oxydation stoechiométrique de l'éthanol par l'osmium VIII qui concerne l'un de ces points particuliers du schéma d'ensemble a permis, entre autre, de déceler la présence d'osmium VII et de parfaire la connaissance du système catalytique dans les milieux d'alcalinite élevée. Il faut toutefois noter que l'optimum d'activité du catalyseur se situe dans une zone de pH où la répartition des espèces est probablement très différente en raison des phénomènes de dismutation qui prennent alors naissance au départ d'osmium VI (7 b).

PARTIE EXPERIMENTALE

1 - REACTIFS

Le tetroxyde d'osmium OsO_4 est préparé directement par oxydation du métal à 600 °C dans un courant d'oxygène. Le produit, relativement volatil, est piégé dans une ampoule refroidie dans la glace carbonique, pesé exactement et dissous dans un volume connu de tétrachlorure de carbone. Le rendement est de 97_98 %.

Les solutions aqueuses d'osmium VIII sont obtenues par extraction du tétroxyde contenu dans un volume convenablement choisi de la solution précédente ou encore par dissolution directe du solide récemment préparé dans une solution de potasse.

L'osmiate de potassium est obtenu par réduction du tétroxyde en solution dans la potasse normale par un excès d'éthanol. Le précipité, après lavage à l'aide d'une solution hydroalcoolique est filtré et séché.

Le cas échéant la concentration des solutions d'osmium est contrôlée par la méthode colorimétrique à la thiourée (16). L'osmium est dosé dans des solutions aqueuses 0,1 M en thiourée et 0,1 N en acide sulfurique, sous forme du complexe $\left[Os\ (SCN_2H_4)_6\right]^{++}$ qui présente un maximum d'absorption à 480 nm. On effectue des dilutions successives de l'échantillon à doser de façon à obtenir une concentration finale en complexe comprise entre 0,1 et 0,4 millimole par litre. L'étalonnage préalable, réalisé en partant de tetroxyde pur, donne une valeur de 4.350 $M^{-1}.1.\ cm^{-1}$ pour le coefficient d'extinction. Lorsqu'on applique la méthode aux solutions d'osmiate il semble préférable d'oxyder au préalable l'échantillon par un léger excès d'eau oxygénée, l'oxydant non utilisé étant ensuite détruit en alcalinisant le milieu par la potasse.

2 - OXYDATIONS CATALYTIQUES PAR LE COUPLE OsVI/OsVIII

2.1 - Oxydation par l'oxygène

- appareil et mode opératoire

La réaction a lieu dans un réacteur en verre (fig. 25) muni de rodages

permettant l'introduction d'une electrode de verre (radiometer G 202 BH ou CH) et d'une electrode au calomel (radiometer K 401).

Ce réacteur est relié à une burette à gaz contenant l'oxygène. Les expériences sont effectuées à pression constante contrôlée par un manostat à mercure qui commande par l'intermédiaire d'un relais et d'une vanne l'introduction de liquide dans la burette à gaz.

L'agitation du mélange réactionnel est assurée par un agitateur en verre soudé à une "seringue tournante" présentant une étanchéité suffisante pour des pressions voisines de la pression atmosphérique. Dans certaines expériences, en particulier lorsque la pression d'oxygène est supérieure à la pression atmosphérique, on utilise un dispositif d'agitation étanche entraîné par un aimant extérieur. La forme de l'agitateur est conçue de façon à réaliser un contact efficace entre les deux phases liquides s'il y a lieu et à provoquer une dispersion de gaz au sein de celles-ci.

Le pH est mesuré à l'aide d'un appareil Radiometer TTT A_1 équipé d'un dispositif de contrôle pouvant agir, par l'intermédiaire d'un relais, sur une pompe PERFUSOR à seringue qui débite la quantité de potasse nécessaire pour maintenir le pH à la valeur désirée. Lorsqu'on désire mesurer la quantité de potasse introduite dans le réacteur on dispose deux seringues identiques sur le chariot de la pompe et on dose la potasse débitée par l'une d'entre elles au moyen d'acide sulfurique de titre connu. L'influence de la température sur le potentiel des electrodes est compensé au moyen du compensateur T 301.

Le mode opératoire est le suivant :

Après avoir purgé l'appareil plusieurs fois sous vide de façon à réaliser une atmosphère d'oxygène pur dans le réacteur on introduit rapidement dans celui-ci la quantité d'osmiate de potassium en poudre pesée exactement, la phase aqueuse, puis éventuellement la phase organique contenant l'oléfine. La necessité d'introduire l'osmiate en poudre au moment même des mesures est rendue nécessaire par l'instabilité de ces solutions aqueuses à température élevée.

Lorsque le système comporte une phase organique le volume de celle-ci doit être inférieur à celui de la phase aqueuse si l'on veut obtenir une jonction électrique convenable entre les electrodes.

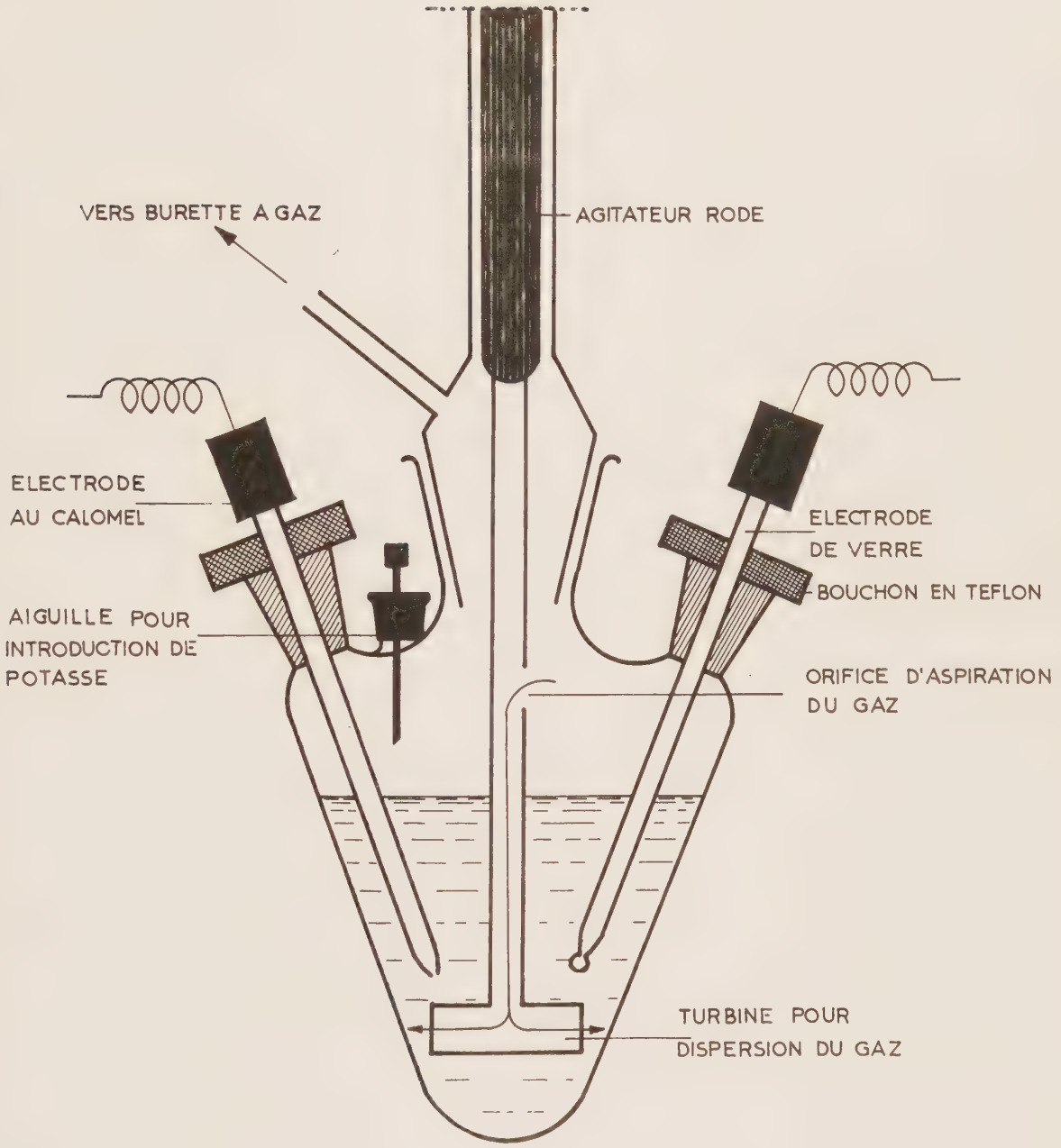

VERS BURETTE A GAZ
AGITATEUR RODE
ELECTRODE
AU CALOMEL
ELECTRODE
DE VERRE
BOUCHON EN TEFLON
AIGUILLE POUR
INTRODUCTION DE
POTASSE
ORIFICE D'ASPIRATION
DU GAZ
TURBINE POUR
DISPERSION DU GAZ

Fig.25.

2.2. - Oxydation par l'hypochlorite alcalin

- oxydation du propène

Une solution d'hypochlorite de sodium 1,95 molaire est préparée par barbottage de chlore dans la soude 4 N refroidie dans un bain de glace. On arrête le barbotage de chlore lorsque le pH atteint la valeur 10. La solution (100 cc) contenue dans un becher muni de chicanes est introduite dans un grignard après addition de 500 mg d'osmiate de potassium. L'agitation de la solution est assurée par un barreau aimanté entraîné par un aimant extérieur. On maintient une pression de propène de 7 kg/cm^2 durant 50 minutes. Le pH de la solution est alors 7,8. Le dosage de la solution par l'iodure de potassium en milieu acide, avant et après réaction, indique que l'on a réduit la quasi totalité de l'oxydant (95 %).

La solution réactionnelle, diluée à 200 cm^3 est traitée à l'ébullition par 1,5 cc d'acide sulfurique concentré et 30 g de paraformaldéhyde. La distillation du mélange permet d'isoler un hétéroazéotrope dont on retire environ 13 g d'un produit que l'on identifie par chromatographie en phase gazeuse avec le 1 méthyl dioxolanne préparé à partir de propanediol 1.2.

- oxydation du butène 1.

On absorbe à la pression atmosphérique dans une solution aqueuse contenant 4.2 $M.l^{-1}$ d'hypochlorite de potassium 2 $M.l^{-1}$ de potasse et 2.2. 10^{-3} $M.l^{-1}$ d'osmium, 0,022 mole de butène 1 à 25 °C puis 0,13 mole à 35 °C. Après acidification de la solution réactionnelle par l'acide sulfurique, qui provoque un dégagement gazeux d'anhydride carbonique, on la soumet à l'extraction en continu par l'éther. La titration potentiométrique d'une partie aliquote de l'extrait indique la présence de fonctions organiques, acides, la quantité totale extraite étant voisine de 0,089 eq.g.

Cet acide est identifié à l'acide propionique par l'intermédiaire de son anilide dont le point de fusion (105 °C) après recristallisation dans l'eau est très voisin de celui de la propionanilide (104 °C).

3 - OXYDATION STOECHIOMETRIQUE DE L'ETHANOL PAR Os VIII

3.1 - Méthode ampèromètrique

On utilise une électrode tournante à disque de platine de 1 mm de diamètre réalisée de la façon suivante :

- un fil de platine est soudé à l'extrémité et dans l'axe d'un tube de verre ordinaire de 4 à 5 mm de diamètre. Le disque est obtenu par abrasion et polissage de cette extrémité. La jonction électrique avec le circuit extérieur est assurée sans frottement par une tige métallique plogeant dans du mercure contenu dans le tube de verre.

La vitesse de rotation de l'électrode est de 1800 tours par minute.

La cellule électrochimique d'une capacité de 30 cm^3 environ est munie d'une enveloppe double pour le règlage de la température et d'une tubulure d'admission d'azote permettant de desoxygéner les solutions.

L'électrode de référence au calomel est liée électriquement à la solution par l'intermédiaire d'un tampon d'agar saturé de chlorure de potassium maintenu à l'aide d'un disque de verre fritté.

La polarisation de l'électrode et l'enregistrement des courbes intensité-temps sont obtenues au moyen d'un polarographe MECI LX 1.

Au départ de chaque expérience on introduit 25 cm^3 de solution d'osmium VIII dans la cellule et après avoir désoxygéné durant quelques minutes on ajoute, avec une microseringue, une quantité d'alcool 10 à 100 fois supérieure, en moles, à la quantité d'osmium mise en oeuvre. Simultanément on commence l'enregistrement de la courbe intensité-temps.

Toutes les expériences de cette étude ont été effectuées à 25 °C.

3.2 - Méthode spectrophotométrique

Les mesures de densité optique des solutions d'osmium sont effectuées dans des cellules de quartz de 0,1 à 1 cm d'épaisseur nominale, à l'aide d'un spectrophotomètre JOBIN et YVON modèle MAROC II. Les mélanges d'osmium VI

VII et VIII sont obtenus par réductions partielles de solutions d'osmium VIII ou par oxydation partielle d'osmiate de potassium au moyen de solutions réductrices ($S_2O_3^{=}$) ou oxydantes ($S_2O_8^{=}$, ClO^-) de titre connu.

A N N E X E

PRINCIPE DE LA METHODE D'OPTIMISATION DES CONSTANTES K et k_8

On recherche les valeurs de K et k_8 permettant de calculer à l'aide des équations [22] (dans lesquelles $k_8 = k'_8 [C_2H_5OH]$) une courbe théorique aussi proche que possible d'une courbe expérimentale donnée.

En se donnant un couple de valeurs pour K et k_8, on peut, moyennant une intégration numérique de l'équation [20] faisant intervenir, intermédiairement, la détermination de y par l'expression [10], faire correspondre, à toute valeur de τ, une valeur théorique du temps tc

$$tc = \frac{1}{k_8} \int_0^{\tau} \frac{d\tau}{1 - \tau - y}$$

Pour tous les points sélectionnés sur une courbe expérimentale, on déterminera l'écart entre le temps calculé et le temps réellement mesuré correspondant à une même valeur de τ, ainsi que la somme des carrés de ces écarts qui est une fonction de K et de k_8; on recherchera les valeurs de ces deux paramètres qui rendent la somme minimum.

Pour cela on utilise "l'algorithme de recherche d'un extrémum local d'une fonction de plusieurs variables" mis au point à l'Institut Français du Pétrole par Monsieur VIGNES (17).

Succintement, la méthode consiste à explorer numériquement certains couples de valeurs de K et k_8 situés au voisinage de valeurs initiales et à déterminer, parmi ceux-ci, le couple qui minimise la somme des carrés des écarts. Le couple ainsi sélectionné est utilisé comme point de départ d'une nouvelle itération et le processus est répété jusqu'à ce qu'on obtienne une précision fixée à l'avance sur K et k_8.

L'écart moyen entre les points expérimentaux et les points calculés après optimisation de K et k_8 est voisin de 2 - 3 %.

B I B L I O G R A P H I E

1/ - L. STAUTZENBERGER, A.F. MAC LEAN, C.C. HOBBS
Preprints Discusion of petroleum chemistry A.C.S. 1967 12.2 p. D. 85

2/ - J.F. CAIRNS, H.L. ROBERTS
J. Chem. Soc. (c) 1968 p. 640

3/ - JASPAL S. MAYELL
Ind. and Eng. Chem. product research and development, 7, N° 2 (1968) p. 129

4/ - J.P. BEAUFILS, F. COUSSEMANT
Bull. Soc. Chim. 1968 N° 1 p. 27

5/ - J.P. BEAUFILS
Bull. Soc. Chim. 1969, N° 4 p. 1066

6/ - R.D. SAUERBRUNN and E.B. SANDELL
J.A.C.S. 75, (1953) p.4170

7/ - J.C. BAVAY, G. NOWOGROCKI et G. TRIDOT
Bull. Soc. Chim. 1967, N° 6, 7 a p. 2025, 7 b p. 2030

8/ - P. PASCAL et R. CHARONNAT
Nouveau traité de chimie minérale 1958, XIX 8 a) p. 213, 8b) p. 216, 8 c) p. 235.

9/ - M. MUGDAN D.P. YOUNG
J. Chem. Soc. 1949, p. 2988

10/ - N.A. MILAS, J.H. TREPAGNIER, J.T. NOLAN, M.I. ILIOPOULOS
J.A.C.S. 81 (1959) p. 4730

11/ - F. SOLYMOSI
Magyar K'em. Folyoirat 63 (1957) p. 294

12/ - B. KRISHNA, H.S. SINGH
Z. Physik chemie (Leipzig) 231 (1966) p. 399

13/ - R. SCHOLDER, G. SCHATZ
Angew. Chem. 1963, 2, p. 264

R. SCHOLDER
Ibid 1958 70 p. 245

A.W. SLEIGHT, J. LONGO, R. WARD
Inorg. Chem. 1962 1 p. 245

14/ - J.C. BAVAY, J. NICOLE, G. NOWOGROCKI, G. TRIDOT
C.R. Acad. Sc. t 266 Série C p. 1293

15/ - J. PERICHON, C. PALOUS, R. BUVET
Bull. Soc. Chim. 1963 p. 982

16/ - R.D. SAUERBRUNN, E.B. SANDELL
75(1953) p. 3554

17/ - J. VIGNES
Revue de l'Institut Français du Pétrole Vol XXIII, N° 4, 1968, p. 537

Vu et approuvé :
Paris, le 19 mai 1970
Le Doyen de la Faculté des Sciences
L. GAUTTIER

Vu et permis d'imprimer :
Le recteur de l'Académie de Paris